

文章编号: 1000-0550(2008) 02-0314-10

四川盆地飞仙关组气藏硫化氢成因及其依据

谢增业^{1,2} 李 剑² 李志生² 熊永强³ 王春怡² 郝翠果² 韩中喜²

(1 中国矿业大学(北京) 北京 100083; 2 中国石油勘探开发研究院廊坊分院 河北廊坊 065007

3. 中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

摘 要 四川盆地东北部下三叠统飞仙关组鲕滩气藏天然气烃类气体以甲烷为主, 含量主要分布在 75% ~ 90% 之间, C_2^+ 含量为 0 ~ 0.15%; 非烃气体以 H_2S 和 CO_2 为主, 含量分别为 5% ~ 20% 和 1% ~ 10%。已有观点认为 H_2S 为飞仙关组气藏附近的石膏经硫酸盐热化学还原作用(TSR)而成。随着川东北气区大中型高含硫化氢气田的发现, 硫化氢成因机理的研究备受关注。应用金管、高压釜和石英管等实验方法模拟了硫化氢气体的生成, 同时检测了模拟生成的硫化氢和石膏、硫磺等硫化物的硫同位素。实验结果表明: 硫磺与正己烷在较低温度即可生成大量的硫化氢气体, 而正己烷与硫酸钙的反应总体上比较困难, 且生成的 H_2S 量较少; 富含黄铁矿的低成熟泥灰岩模拟生烃过程中可以生成与甲烷相当, 甚至超过甲烷含量的硫化氢气体; 含硫化物与烃类反应生成的硫化氢的硫同位素值比原始物质的硫同位素值重。地层中的 SO_4^{2-} 是海相地层中 H_2S 气体形成的最初来源。含硫烃源岩直接生成高硫化氢天然气和储层中单质硫与烃类的反应是川东北飞仙关组天然气中硫化氢形成的主要原因。

关键词 硫化氢 石膏 泥灰岩 天然气 单质硫 黄铁矿 飞仙关组 四川盆地

第一作者简介 谢增业 男 1965 年出生 高级工程师 博士 油气地球化学 E-mail zyxie006@126.com

中图分类号 P593 **文献标识码** A

0 前言

硫化氢(H_2S)是一种在自然界普遍产出、带有臭鸡蛋气味的剧毒气体, 人吸入浓度为 1 g/m^3 的 H_2S (相当于天然气中含 0.064% 的硫化氢)在数秒钟内即可死亡^[1]。硫化氢气体的剧毒性, 引起了国内外众多学者的极大关注。前人在硫化氢的形成机理和成因特征方面进行了大量的研究和实验, 得到了硫化氢主要有三大类成因的共识, 即生物成因(生物降解、微生物硫酸盐还原)^[2, 3]、热化学成因(有机硫化物的高温热分解、硫酸盐热化学还原)^[4~12]和火山喷发成因等^[1, 13]。

我国于 1958 年在四川盆地首次发现含硫化氢天然气^[14], 此外, 在 1982 年阎俊峰等^[15]也报道了我国华北油田下第三系发现了 H_2S 含量高达 92% 的高含硫化氢天然气, 这是世界上含硫化氢最高的气藏之一^[13], 但是, 由于这些气藏的规模均较小, 对硫化氢形成机理主要偏重于理论的探讨。四川盆地东北部下三叠统飞仙关组鲕滩气藏是以烃类为主的高含硫气藏, 甲烷含量主要分布在 75% ~ 90% 之间, C_2^+ 含量为 0 ~ 0.15%; 非烃气体以 H_2S 和 CO_2 为主, 含量

分别为 5% ~ 20% 和 1% ~ 10%。

随着四川盆地东北部罗家寨、渡口河、铁山坡、普光等下三叠统飞仙关组大中型高含硫化氢气田的发现, 再度掀起了硫化氢成因机理研究的热潮。从目前的研究现状看, 许多学者认为川东北地区硫化氢主要是硫酸盐热化学还原作用(Thermochemical Sulfate Reduction, 简称 TSR)形成的, 也就是烃类和石膏的反应^[12, 16~21]。但是, 随着四川盆地天然气勘探的不断拓展, 出现了一些用 TSR 反应难以解释的地质现象, 如从目前已发现的含硫天然气的分布看(图 1), 高含硫化氢天然气除了主要分布在开江—梁平海槽东侧石膏相对发育区外, 开江—梁平海槽西侧石膏不发育处, 硫化氢含量也较高, 如高峰场硫化氢含量为 $109 \sim 135\text{ g/m}^3$ 、黄龙 6 井为 $126 \sim 202\text{ g/m}^3$ 、龙门为 $92 \sim 249\text{ g/m}^3$ 、双家坝为 $103 \sim 132\text{ g/m}^3$ 、高桥为 173 g/m^3 。

针对上述问题, 作者应用多种实验手段和方法, 对地质体中各种可能的硫化氢成因进行了模拟实验, 同时研究了硫化氢生成过程中硫同位素分馏的特征, 为探讨四川盆地飞仙关组硫化氢形成机理提供了重要的实验依据。

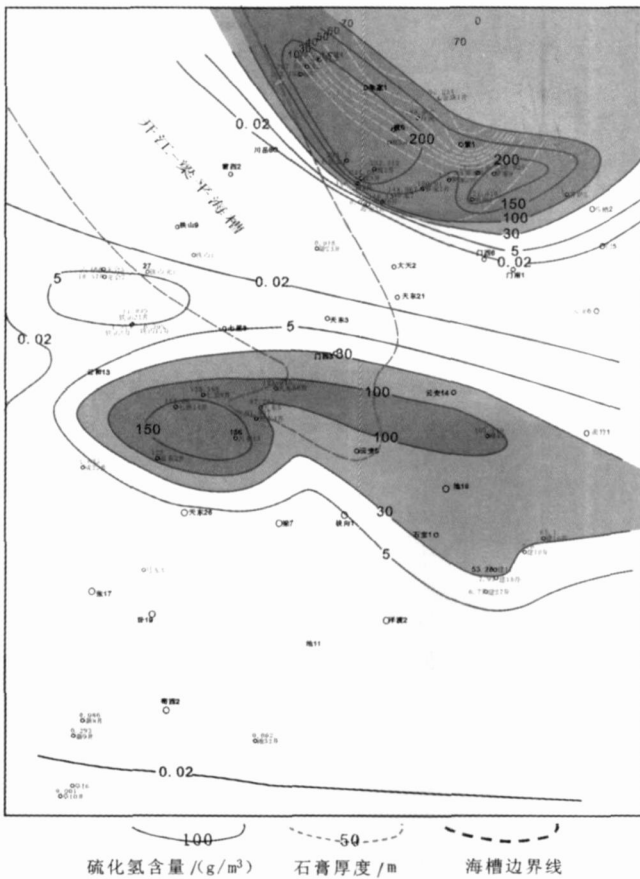


图 1 川东地区飞仙关组石膏及天然气中硫化氢含量分布图
 Fig 1 The distributions of gypsum and H₂S in Feixianguan Formation in the northeastern Sichuan Basin

1 地质背景

飞仙关组鲕滩气藏位于四川盆地东部和东北部

地区, 大地构造上属扬子板块西北缘, 基底为元古界浅变质岩及少量酸性火成岩。基底之上沉积了厚约 12 000 m 的震旦系至新生代第三系地层, 其中震旦系到中三叠统雷口坡组主要为浅海碳酸盐岩和少量海陆过渡相沉积, 厚约 4 000~7 000 m, 上三叠统须家河组及其以上地层, 主要为陆相碎屑岩沉积。

川东地区的飞仙关组纵向上可分为四个岩性段, 自上而下依次定名为飞四段 (T_{1f}⁴)、飞三段 (T_{1f}³)、飞二段 (T_{1f}²) 和飞一段 (T_{1f}¹)。区域上大致可分为三个各有不同的岩性结构区块: 南部板东、张家场、卧龙河、大池干井气田一线以南岩性四分特征清楚; 向北至沙罐坪、五百梯气田以南至双家坝、龙门及福成寨的中部地区, 飞仙关组地层及岩性逐渐过渡演变, 在剖面上的四分性已不明显; 再向北至罗家寨、渡口河、铁山坡等地区, 飞仙关组飞一至飞三段分界特征更不明显, 飞一段主要岩性为泥—粉晶灰岩, 含少量泥质, 岩性致密, 基本上未被云化。飞二至飞三段以鲕粒溶孔云岩为主夹粉晶鲕粒灰岩, 质纯, 岩性较疏松, 云化程度在不同的构造、不同的部位有所不同, 是研究区域内已发现气藏的主要储集层段。此外, 在鲕粒白云岩储层之上飞二至飞三段比较致密的岩心裂缝中可见石膏大多呈脉状或斑点状分布 (图 2)。飞四段以紫红色泥岩及泥灰岩为主, 局部夹石膏层。

2 实验

2.1 实验样品

实验样品包括烃源岩、纯石膏、纯黄铁矿、纯硫化亚铁、纯硫磺以及正己烷等。烃源岩样品采自四川剑阁县上寺下三叠统飞仙关组地层剖面飞一段底部, 在



图 2 川东北飞仙关组岩心中石膏的分布

Fig 2 The distribution site of gypsum in Feixianguan core in the northeastern Sichuan Basin

一采石场的新鲜面中发现飞仙关组一段的薄层泥灰岩与中厚层含油灰岩呈互层状^[22], 构造上属于龙门山推覆体构造带, 地层倾角在 45°左右。从出露地层估计, 该泥灰岩累计厚度在 20~30 m, 为斜坡—陆棚相沉积的产物。该样品总体上属于高有机质丰度、低演化的富含硫化物烃源岩, 样品的基本地球化学参数见表 1。另外, 该样品全硫含量占样品的 4.28%, 其中硫酸盐硫 (0.08%)、硫化铁硫 (4.12%)、有机硫 (0.08%)。

表 1 飞仙关组泥灰岩地球化学参数

Table 1 The organic geochemistry parameters of Feixianguan marl

TOC	S ₁ +S ₂	"A"	T _{max}	R _o	H	H/C	O/C	δ ¹³ C _{org}
%	I(mg/g)	%	°C	%	I(mg/g)			‰
1.94	10.29	0.0771	427	0.48	523	1.25	0.06	-27.5

2.2 实验仪器、方法及条件

本文所涉及的实验包括两大类, 一是硫化氢生成的系列模拟实验, 二是模拟生成的硫化氢和硫化物中硫同位素的检测实验。

2.2.1 硫化氢生成的模拟实验

应用了金管、高压釜和石英管三种不同的实验方法来模拟硫化氢的生成, 各种方法的流程及条件如下:

2.2.1.1 金管热模拟实验

该实验是在中科院广州地球化学研究所完成的。其方法是将原始烃源岩样品制成干酪根, 制备好的干酪根样品再经 MAB(甲醇:丙酮:苯 = 1:2.5:2.5)三元溶剂进行抽提, 除去可溶有机质部分。干酪根样品 (10~100 mg) 在氩气保护下封入金管 (40 mm × 5 mm i.d.), 金管分别放置于 15 个高压釜中, 并置于同一热解炉内, 利用炉底热循环风扇使各个高压釜的温差小于 1 °C。通过高压泵对高压釜充水, 从而对样品施加压力。所有高压釜采用压力并联方式, 确保各个高压釜的压力完全一致。本实验过程中, 压力维持在 50 MPa, 分别采用 20 °C/h 和 2 °C/h 的升温程序进行升温。在设定的不同温度点, 取出相应的高压釜。

气体组分的测定过程如下: 将模拟实验后、表面已洗净的金管置于真空系统中, 在封闭条件下用针扎破, 让热解气体产物从金管中释放出来, 由汞真空集气泵收集并测量体积。热解生成的气体产物采用 Agilent 公司生产的 6890N 型气相色谱仪进行成分分析, 色谱升温程序: 起始温度 40 °C, 恒温 6 min 再以

25 °C/min 的速率升至 180 °C, 恒温 4 min 采用外标法进行定量。该系统的灵敏度高 (可收集分析 0.01 m 的气体)、准确性好 (多次重复实验的相对误差低于 0.5%), 一次进样可完成所有气态烃 (C₁~C₅) 以及 CO₂、H₂、H₂S 等无机气体的分析。通过计算可以获得不同温度点的各种气体产率。

2.2.1.2 高压釜加水热模拟实验

该实验是委托中国石油华北油田分公司勘探开发研究院生油实验室完成的。实验仪器主要由 3 部分组成: ① 反应釜, 采用的为大连自控设备厂生产的 GCF-0.25L 型反应釜, 设计压力 19.6 MPa; ② 温控仪, 采用 XMT-131 数字显示调节仪; ③ 热解气及凝析油 (或轻烃) 收采分离系统, 由液氮冷却的液体接受管、冰水冷却的螺旋状冷凝管及带刻度的气体收集计量管组成。

实验条件: ① 样品用量 50~100 g; ② 样品颗粒大小 2~10 mm; ③ 加水量为样品重量的 10%; ④ 模拟温度, 为了了解样品从低成熟→成熟→高成熟→过成熟整个演化阶段的生、排烃率及产物和残渣的演化规律, 选择了 200 °C、250 °C、275 °C、300 °C、325 °C、350 °C、375 °C、400 °C、450 °C 和 500 °C 共 10 个温度点; ⑤ 加温时间均采用 24 h。

热模拟实验中常规气体组分含量的检测是在 HP-6890plus 四阀五柱型气体分析仪上进行的; 在 Agilent 6890N TCD 仪器上检测 H₂S 气体的丰度。采用的色谱柱为 HP-PLOT Q, 规格为 25 m × 320 μm × 10 μm, 进样口温度为 200 °C。

2.2.1.3 石英管的高温热模拟实验

该实验是在中国石油勘探开发研究院廊坊分院天然气成藏与开发重点实验室完成的。为了减少模拟过程中生成的 H₂S 与金属的反应, 采用了石英管作为样品管。加热设备主要是澳大利亚 SGE 公司生产的高温热解器, 热解温度可根据实验需要, 在室温~900 °C 之间的各温度点进行恒温设定。H₂S 气体组分的检测是在 Agilent 6890N TCD 仪器上进行的。

2.2.2 硫化氢和硫化物中硫同位素的分析实验

硫同位素的检测是在中国科学院地质与地球物理研究所稳定同位素实验室完成的。模拟实验生成的硫化氢, 首先通入装有多孔铜片的容器中, 让它们充分反应生成硫化铜, 并与硫磺、石膏及黄铁矿等一起送到实验室进行硫同位素的检测。检测仪器是 Finnigan MAT 公司的 Delta S 同位素质谱仪, 采用的国际标准为 CDT, 分析精度为 ±0.2‰。

3 实验结果

通过对烃源岩生烃模拟、石膏与正己烷、石膏 + 碳酸镁与正己烷、石膏 + 硫化氢与正己烷、硫磺与正己烷、黄铁矿与正己烷、硫化亚铁与正己烷等的系列实验, 证实了含硫烃源岩生烃过程中可以生成大量的硫化氢; 单质硫与正己烷的反应非常容易进行, 而石膏与正己烷虽然也能反应, 但比较困难, 且生成硫化氢的量较少。

3.1 硫磺与正己烷在较低温度下即可反应并生成大量的硫化氢气体

本实验是用石英管的模拟方法进行的。实验结果表明: 当实验温度达到 250 °C 时, 硫磺与正己烷即开始发生反应, 形成了少量的硫化氢 (图 3); 随着实验温度的继续升高, 硫化氢的生成量逐渐增大, 高温阶段的硫化氢生成量与甲烷含量几乎相当。这一结果表明在地层条件下, 烃类与单质硫是很容易发生反应生成硫化氢的。

3.2 正己烷与硫酸钙系列的反应总体上比较困难, 生成的 H₂S 量较少

正己烷与硫酸钙在实验温度低于 650 °C 时, 硫化氢的生成量非常少; 当温度升高到 650 °C 时, 才开始有少量的硫化氢生成; 当实验温度继续升高至 800 °C 时, 虽然硫化氢的含量有所增加, 但其增加的幅度不大 (图 4a b)。

为了验证当正己烷与硫酸钙反应体系中存在

Mg²⁺ 时是否对反应有催化作用, 作者在正己烷与硫酸钙的反应体系中加入碳酸镁进行实验。结果表明, 该体系下 H₂S 开始生成的温度和 H₂S 的生成量与不加碳酸镁时是一样的 (图 4c d), 也即说明 Mg²⁺ 对正己烷与硫酸钙的反应并没有起到催化作用。

当正己烷与硫酸钙反应体系中有 H₂S 存在时, 是否可以降低反应的温度及增加 H₂S 的生成量呢? 作者也进行了相应的实验, 即在 CaSO₄ 与正己烷的反应体系中加入少量 H₂S 气体后, 发现在 600 °C 之前, H₂S 的相对含量是逐渐减少的。这是所加入 H₂S 的表现, 因为加入的 H₂S 气体不断被取出进行组分分析, 而反应体系中还没有新的 H₂S 气体生成所致; 而当温度 > 650 °C 时, H₂S 又开始出现, 但生成的量仍然较少 (图 4e f)。这是石膏与正己烷在高温下开始反应生成少量硫化氢的具体表现。

3.3 富含硫烃源岩模拟生烃过程中可以生成与甲烷相当, 甚至超过甲烷含量的硫化氢气体

对采自川西北飞仙关组地层的低成熟烃源岩样品采用了金管、高压釜和石英管的热模拟方法进行模拟。无论那种实验条件, 均能检测到大量的 H₂S 气体, 并且 H₂S 气体的生成量几乎与甲烷相当, 甚至超过甲烷 (图 5)。金管和石英管的模拟实验在高温下甲烷产率的减少可能与甲烷不断参与反应生成硫化氢有关。

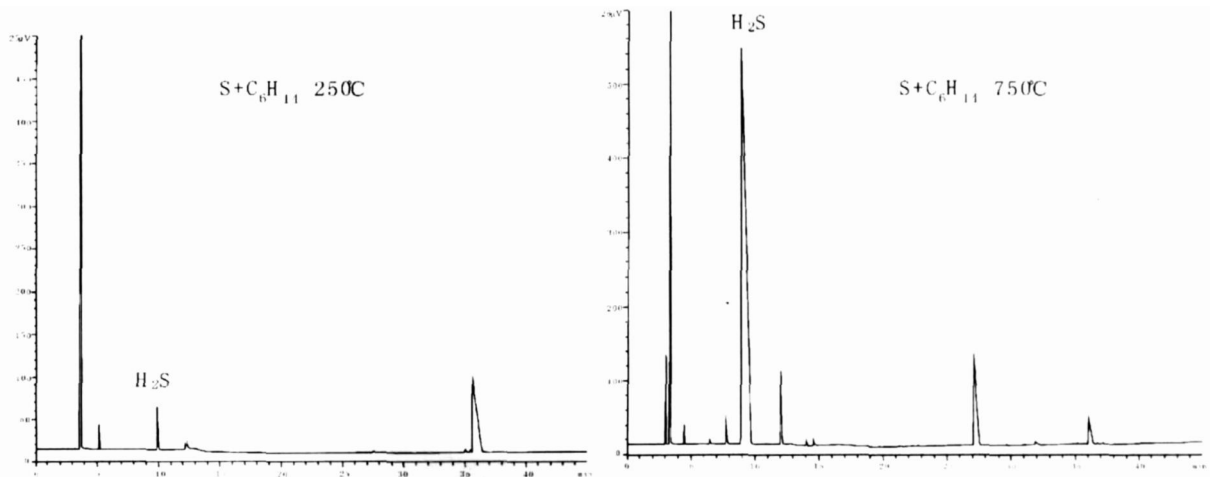


图 3 正己烷与硫磺反应生成硫化氢的图谱

Fig 3 Chromatogram of n-hexane reacts with sulfur to generate hydrogen sulfide

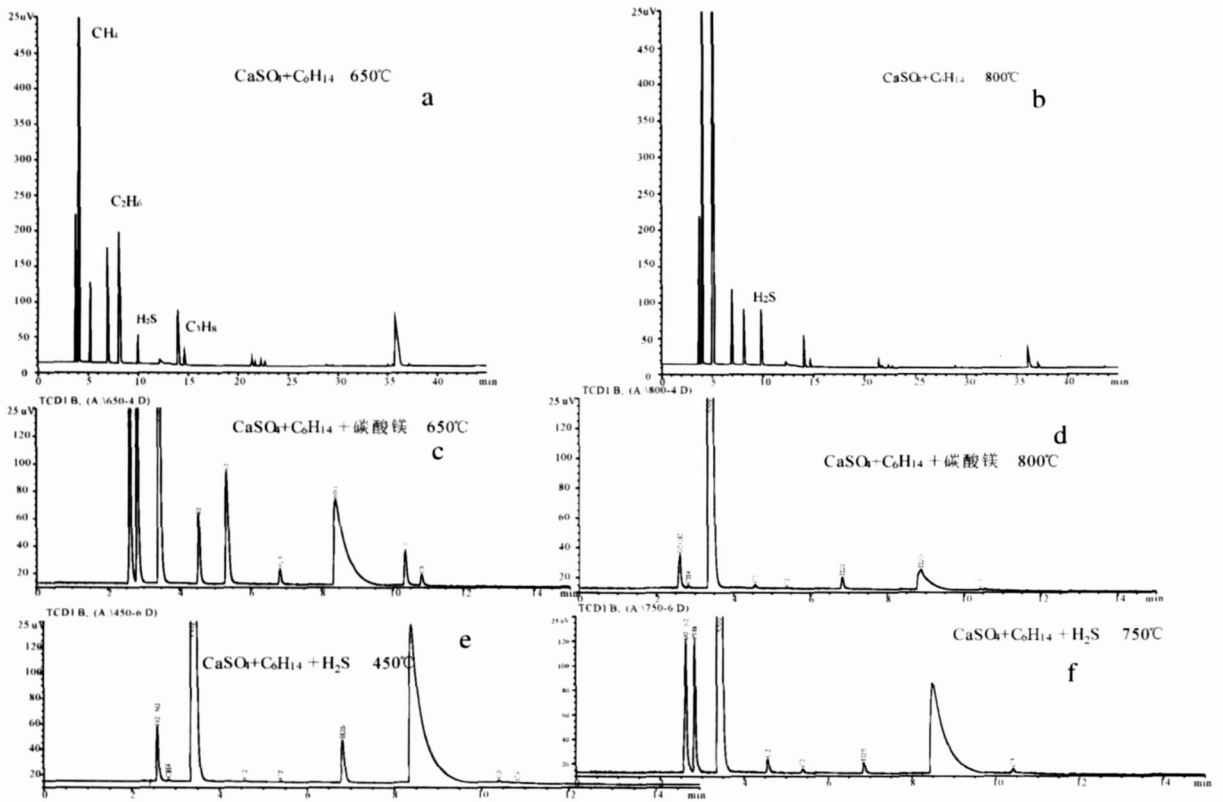


图4 正己烷与硫酸钙反应系列生成硫化氢的图谱

Fig. 4 Chromatograms of *n*-hexane react with calcium sulphate series to generate hydrogen sulfide

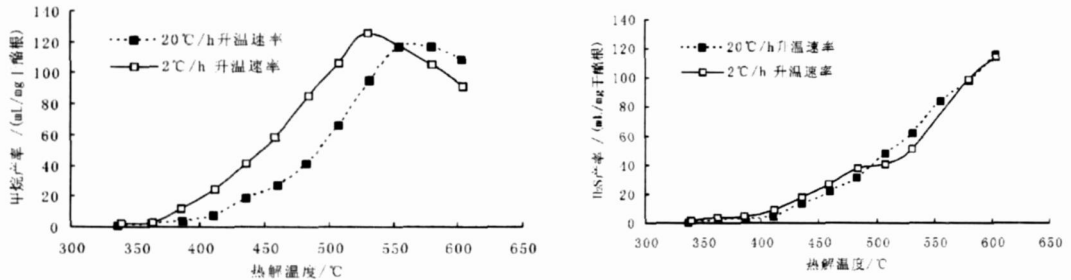


图5a 泥灰岩干酪根的金管模拟实验中气体组成的变化图

Fig. 5a Gas compositions in golden tube simulation experiment of marl kerogen

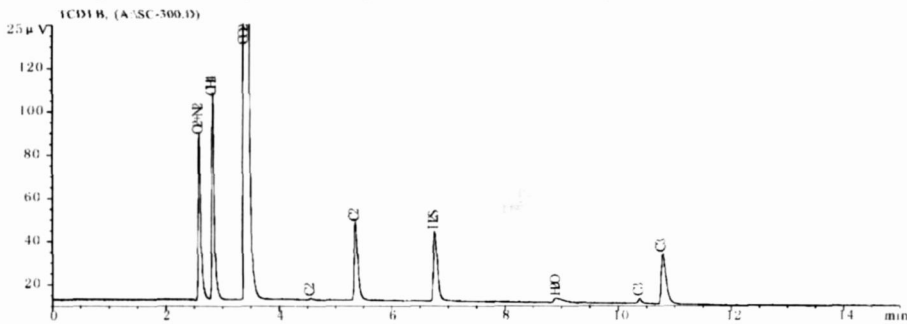
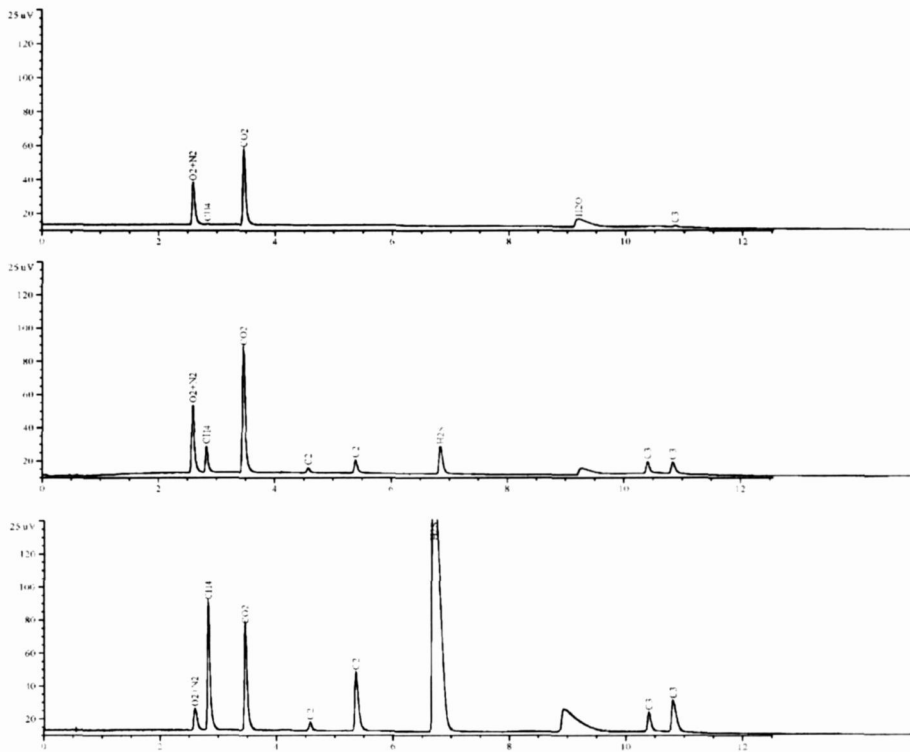


图5b 泥灰岩的高压釜模拟气的 H₂S 含量图谱

Fig. 5b The chromatogram of H₂S content in autoclave simulation gas of marl

图 5c 泥灰岩石英管模拟气的 H_2S 含量图谱Fig 5c The chromatogram of H_2S content in quartz tube simulation gas of marl

3.4 含硫化合物与烃类反应生成的硫化氢的硫同位素值比原始物质的硫同位素值重

为了探讨四川盆地飞仙关组地层中含 H_2S 气体的硫同位素值的变化特点,进行了模拟产物—硫化氢气体及不同硫化物中硫同位素的模拟实验。结果表明(表 2),原始样品无论是单质硫,还是硫酸钙,它们与正己烷在高温下发生反应后,生成的硫化氢中硫同位素值均有变重的趋势,如单质硫的硫同位素值由原始样品的 -4.60% 左右增加到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 $+2.06\%$ 左右,增幅在 7% 左右;而硫酸钙的硫同位素值由原始样品的 0.01% 左右增加到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 $+11.01\%$ 左右,增幅在 11% 左右。

表 2 模拟实验样品中的硫同位素值数据

Table 2 The $\delta^{34}\text{S}$ value of different sulfides in simulation experiment

样品描述	$\delta^{34}\text{S} / \%$	$\sigma / \%$
CaSO_4 原始样	+ 0.01	0.006
CaSO_4 与正己烷在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下反应生成的 H_2S	+ 11.01	0.015
硫磺原始样品	- 4.60	0.004
硫磺与正己烷在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下反应生成的 H_2S	+ 0.45	0.002
硫磺与正己烷在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下反应生成的 H_2S	+ 2.06	0.009

4 讨论

4.1 模拟实验和理论分析的结果均不支持川东北天然气中的硫化氢主要是 TSR 反应形成的

王一刚等^[16]、朱光有等^[17, 23]的研究表明,川东北飞仙关组含硫化氢天然气的 $\delta^{34}\text{S}$ 值主要分布在 $+10.3\%$ ~ $+13.7\%$ 左右,但石膏中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值则分布在 $+13.7\%$ ~ $+25\%$,比天然气中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值重。根据上述的实验结果,如果储层中的硫化氢来源于石膏,那么,天然气中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值应该比石膏中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值重,而实际情况则相反。

理论上,硫同位素的形成机理与碳同位素的形成机理不同。有机质中的碳是通过 C—C 共价键连接的,同位素中 ^{13}C — ^{13}C 或 ^{13}C — ^{12}C 键的断裂符合分馏原理,即 ^{12}C 优先断裂下来,早期形成的碳同位素值较轻,晚期形成的碳同位素值较重。而硫同位素的形成则与碳同位素有些差异,主要表现在硫离子是通过离子键与其它离子结合的,这是一种无机反应,且 $^{34}\text{S}^{2-}$ 比 $^{32}\text{S}^{2-}$ 更容易与 H^+ 结合形成稳定性更高的 H_2S 。博歇特等^[24]、林耀庭^[25]也认为,在脱硫细菌的作用下,硫酸盐还原放出具有比硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 更高的

H_2S 厌氧微生物产生的脱硫作用把硫酸盐还原分解出 H_2S 和 CO_2 , 即细菌从硫酸盐离子中分解出氧, 并放出具有比硫酸盐 $\delta^{34}S$ 值更高的 H_2S [24]。

因此, 从 $\delta^{34}S$ 值的分析结果看, 模拟实验和理论分析的结果均不支持川东北天然气中的硫化氢主要是 TSR 反应形成的。

4.2 含硫烃源岩模拟过程中生成高含硫化氢的天然气与黄铁矿分解产生的单质硫有关

为什么泥灰岩在模拟生烃过程中能够生成大量的硫化氢气体? 初步分析认为可能与烃源岩中含有较多的黄铁矿有关。为了验证这一推测, 作者进行了纯黄铁矿与正己烷、纯硫化亚铁与正己烷等的系列实验。实验结果表明, 纯硫化亚铁与正己烷的反应自低温至高温, 其反应产物中均未检测到硫化氢气体; 而纯黄铁矿与正己烷的反应, 当模拟温度为 $500^\circ C$ 时, 开始有少量的硫化氢气体生成, 当温度为 $550^\circ C$ 时, 硫化氢的生成量已超过甲烷, 是甲烷含量的 4 倍, 随着温度的继续升高, 甲烷含量逐渐减少, 硫化氢含量逐渐增加, 至 $800^\circ C$ 时, 模拟产物主要是硫化氢, 其含量为甲烷的 252 倍 (图 6)。可见, 黄铁矿在高温下分解, 产生的单质硫与正己烷 (或由正己烷分解生成的

低分子烃类) 发生反应是烃源岩模拟过程中硫化氢大量生成的主要原因。

4.3 单质硫与烃类的反应是硫化氢形成的主要原因

究竟川东北飞仙关组天然气中的硫化氢是何成因? 从目前所掌握的资料分析, 我们尚不能排除 TSR 反应这一途径, 但可能不是主要的原因, 尤其是石膏不发育的地区更是如此, 应该是多种因素共同作用的结果。含硫烃源岩生烃过程中能够生成硫化氢, 其最终的原因仍然是硫和烃类的反应。因此, 无论是在烃源岩还是在储层中, 单质硫与烃类的反应生成硫化氢是飞仙关组天然气高含硫化氢最主要的原因 (图 7)。

图 7 表明, 硫化氢的形成有多种途径, 主要包括:

- ① 含硫烃源岩热解生烃过程中可以形成硫化氢;
- ② 地层中的硫酸根离子 (SO_4^{2-}) 在还原条件下可以形成硫化氢;
- ③ 单质硫与烃类反应可以形成硫化氢;
- ④ $CaSO_4$ 与烃类反应可以形成硫化氢。

实际上, 我国的海相地层中 (如四川盆地雷口坡组以下地层、鄂尔多斯下古生界等) 普遍含有或多或少 H_2S 气体。这是因为海相地层的孔隙水中含有大量溶解硫酸根离子 (SO_4^{2-})。

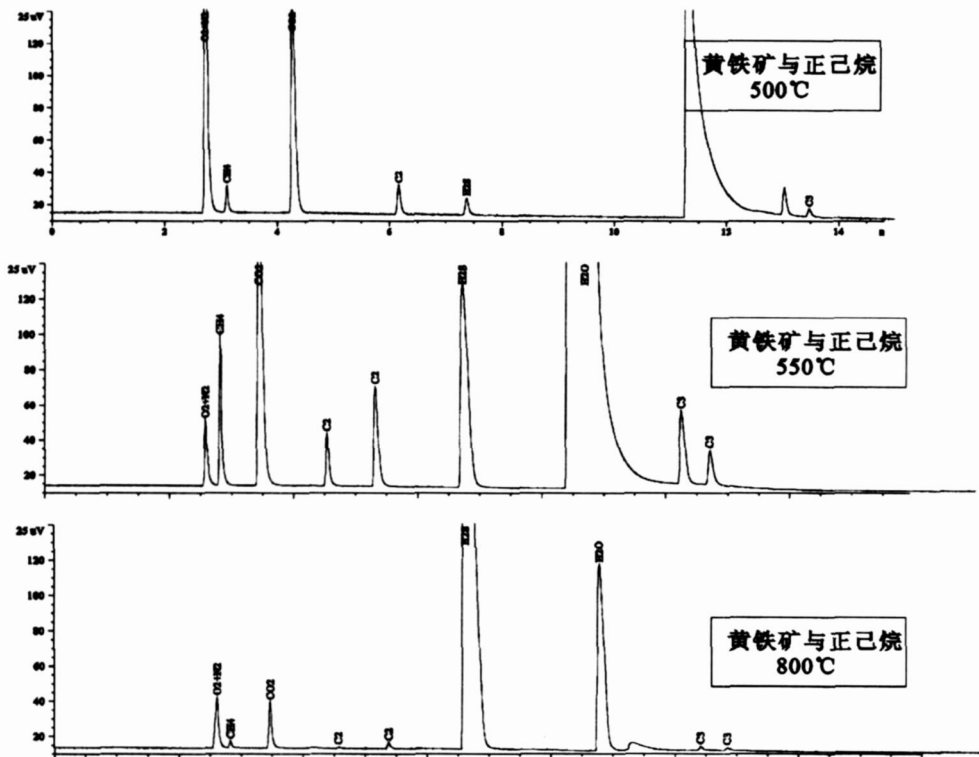


图 6 黄铁矿与正己烷反应生成硫化氢的图谱

Fig 6 Chromatograms of *n*-hexane react with FeS_2 to generate hydrogen sulfide

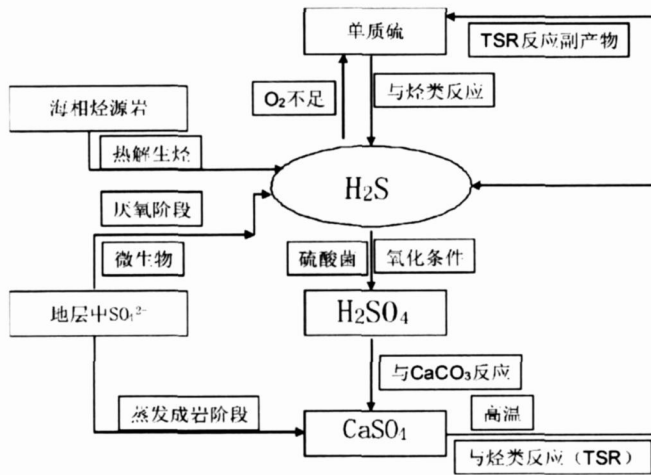
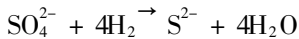
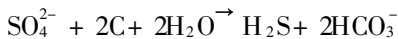


图 7 天然气中硫化氢形成示意图

Fig 7 The sketch map of the forming of hydrogen sulfide in the different process

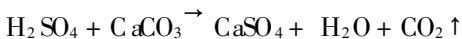
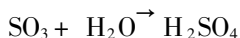
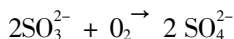
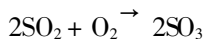
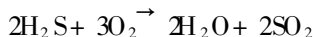
还原条件下的细菌,首先是去硫细菌,当水中存在有 SO_4^{2-} 和有机质时,便发生脱硫酸作用:



进入水中的 S^{2-} 发生水解,生成 HS^- 及 OH^- , 硫化氢与铁化合,先形成水陨硫铁 $\text{FeS}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 然后成为黄铁矿;如果缺乏铁时,硫化氢便聚集起来。因此,地层中的 SO_4^{2-} 是海相地层中 H_2S 气体形成的最初来源。

关于硫酸菌的生存温度,中国中央电视台“探索(发现)”栏目于 2005 年 1 月 19 日报导了美国科学杂志上曾报导过的信息:在深海热液喷发口(温度高达 400°C)附近,仍然发现了大量的耐热细菌,同时,硫化叶菌最适宜的生存温度是在 80°C ,或者高于 80°C 。实际上,云南腾冲的热泉中也发现了许多嗜热微生物。因此,川东北地区在较高的温度下仍有可能存在硫酸菌,并发生上述反应形成 H_2S 。

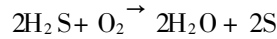
硫化氢易溶于水(章梅芳等^[26]),如在室温条件下,1 体积水中能溶解 3 体积的硫化氢。硫化氢气体被溶于水后,便和水中的自由氧及水进行一系列的反应,形成硫酸,硫酸与水中的碳酸盐中和,生成硫酸盐沉淀析出,如:



川东北地区飞仙关组鲕滩气藏上方沿裂缝及呈

斑点状分布的石膏,很可能就是通过这种方式形成的。

当地层中的氧气不充足时,硫化氢则被氧化成为单质硫。



魏国齐等^[27]的研究表明,川东北飞仙关组优质鲕粒白云岩储层的形成经历了混合水白云岩化的过程,因此,地表水的渗入对储层中硫酸的形成有重要的作用。随着地层的深埋,地层中的含氧量逐渐减少,储层中先期形成的硫化氢被氧化成单质硫,单质硫再与后期进入优质鲕粒白云岩储层的烃类发生反应,生成硫化氢,如此循环,直至无法满足反应发生的条件为止,上述反应才不再继续进行。

5 结论

(1) 含硫化合物与烃类反应生成的硫化氢的硫同位素值比原始物质的硫同位素值重,这一实验结果不支持 TSR 反应是四川盆地飞仙关组天然气中硫化氢的主要成因。

(2) 硫酸钙与烃类在较高温度下可以发生反应,但反应比较困难,且生成硫化氢的量较少;而单质硫与烃类则在降低温度下即可发生反应,并生成大量的硫化氢。

(3) 含硫烃源岩模拟过程中硫化氢的大量生成是黄铁矿高温分解形成的单质硫与烃类的反应的结果。

(4) 地层条件下,硫化氢的形成有多种途径,是一种循环反应的结果,海相地层中的硫酸根离子(SO_4^{2-})是形成硫化氢的最初来源,单质硫与烃类反应是飞仙关组天然气中硫化氢形成的主要原因。

致谢 本文在完成过程中得到了蒋助生教授的热情指导和帮助,在此表示衷心的感谢!

参考文献 (References)

- 戴金星,胡见义,贾承造,等.科学安全勘探开发高硫化氢天然气田的建议[J].石油勘探与开发,2004,31(2):1-4[Dai Jinxing Hu Jianyi Jia Chengzao et al. Suggestions for scientifically and safely exploring and developing high H_2S gas fields[J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(2): 1-4]
- 王大珍.有机沉积区中由微生物导致的物质与能量转化[J].沉积学报,1983,1(1):75-85[Wang Dazhen. Microbiological conversion of substances and energy in organic sedimentary regions[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1983, 1(1): 75-85]
- 马秀贞,印明善,王大珍.我国盐湖沉积物中的硫酸盐还原细菌及

- 其地球化学作用[J]. 沉积学报, 1987, 5(2): 57-61 [Ma Xizhen Yin Mingshan, Wang Dazheng. Sulfate reducing bacteria and its geochemistry effect in salt lake deposition of China [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1987, 5(2): 57-61]
- 4 Krouse H R, Vial C A, Eluk L S, *et al*. Chemical and isotopic evidence of the microbial sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs [J]. Nature, 1988, 333(2): 415-419
 - 5 Sassen R. Geochemical and carbon isotopic studies of crude oil destruction, bitumen precipitation and sulfate reduction in the deep Snackover Formation [J]. Organic Geochemistry, 1988, 12: 351-361
 - 6 Orr W L. Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas [C] // Campos R, Gonzi E, Eds. Advances in organic geochemistry. Proceedings of the 7th International Meeting Enadisa Madrid, Spain, 1977: 571-597
 - 7 Tindinger P A, Chambers L A, Smith J W. Low temperature sulfate reduction: biological versus abiological [J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 1985, 22: 1910-1918
 - 8 Machel H G, Krouse H R, Ricupiti L R. The Devonian Nisku sour gas play, Canada—a unique natural laboratory for study of thermochemical sulfate reduction [M] // Varianurthy M, Schoonen M A A, eds. Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfate. American Chemical Society Symposium Series, 1995, 612: 439-454
 - 9 Worden R H, Smalley P C, Oxbby N H. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C [J]. AAPG Bulletin, 1995, 79(6): 854-863
 - 10 Rooney M A. Carbon isotope ratios of light hydrocarbons as indicators of thermochemical sulfate reduction [M] // Grim alt J O, Donosoro C, Eds. Organic geochemistry: Developments and applications to Energy, Climate, Environment and Human and Human History. A. I. G. O. A., Donostia-San Sebastian, 1995: 523-525
 - 11 Chao Yang, Ian Hutcheon. Fluid inclusion and stable isotopic studies of thermochemical sulphate reduction from Burnt Timber and Crossfield East gas fields in Alberta, Canada [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2001, 49(1): 149-164
 - 12 王兰生, 张鉴, 谢邦华, 等. 四川盆地东部飞仙关气藏 H₂S 的成因机制和分布及其与成藏的关系 [R]. 碳酸盐岩天然气成藏机理重点实验室, 2003 [Wang Lansheng, Zhang Jian, Xie Banghua, *et al*. A study on the generation mechanism and distribution of H₂S and its relation to the formation of natural gas pools (internal report) [R]. Key Laboratory on Natural Gas Pool Formation Mechanism, 2003]
 - 13 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 [J]. 沉积学报, 1985, 3(4): 109-120 [Dai Jinxing. The distribution classification and the origin of H₂S-bearing gases in China [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1985, 3(4): 109-120]
 - 14 樊广锋, 戴金星, 戚厚发. 中国硫化氢天然气研究 [J]. 天然气地球科学, 1992, 3(3): 1-10 [Fan Guangfeng, Dai Jinxing, Qi Houfa. Study of H₂S in China [J]. Natural Gas Geoscience, 1992, 3(3): 1-10]
 - 15 阎俊峰, 阳建华, 阎进培. 我国下第三系高硫化氢气体的发现及其地质意义 [J]. 地质论评, 1982, 28(4): 372-373 [Yan Junfeng, Yang Jianhua, Yan Jinpei. The discovery of high hydrogen sulfide and its significance in Tertiary in China [J]. Geological Review, 1982, 28(4): 372-373]
 - 16 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 [J]. 地球化学, 2002, 31(6): 517-524 [Wang Yigang, Dou Lirong, Wen Yingchu, *et al*. Origin of H₂S in Triassic Feixianguan Formation gas pool, northeastern Sichuan basin, China [J]. Geochimica, 2002, 31(6): 517-523]
 - 17 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 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, *et al*. Isotopic evidence of TSR origin for natural gas bearing high H₂S contents within the Feixianguan Formation of the northeastern Sichuan Basin, southwest China [J]. Science in China (Series D), 2005, 35(11): 1037-1046]
 - 18 朱光有, 张水昌, 李剑, 等. 中国高含硫化氢天然气的形成及其分布 [J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(3): 18-21 [Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Li Jian, *et al*. Formation and distribution of hydrogen sulfide bearing gas in China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(3): 18-21]
 - 19 马永生, 傅强, 郭彤楼, 等. 川东北地区普光气田长兴—飞仙关气藏成藏模式与成藏过程 [J]. 石油实验地质, 2005, 27(5): 455-461 [Ma Yongsheng, Fu Qiang, Guo Tonglou, *et al*. Pool forming pattern and process of the upper Permian lower Triassic, the Puguang gas field, northeast Sichuan Basin, China [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2005, 27(5): 455-461]
 - 20 江兴福, 徐人芬, 黄建章. 川东地区飞仙关组气藏硫化氢分布特征 [J]. 天然气工业, 2002, 22(2): 24-27 [Jiang Xingfu, Xu Renfen, Huang Jianzhang. Characteristics of hydrogen sulfide distribution in Feixianguan Formation gas reservoirs in East Sichuan. Natural Gas Industry, 2002, 22(2): 24-27]
 - 21 张奎华. 川东北地区三叠系飞仙关组高硫化氢气藏成因探讨 [J]. 油气地质与采收率, 2006, 13(2): 47-49 [Zhang Kuohua. Discussion on the forming cause of gas reservoir contained high H₂S in Feixianguan Formation of Triassic in the northeast of Sichuan [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2006, 13(2): 47-49]
 - 22 谢增业, 魏国齐, 李剑, 等. 川西北地区发育飞仙关组优质烃源岩 [J]. 天然气工业, 2005, 25(9): 26-28 [Xie Zengye, Wei Guoqi, Li Jian, *et al*. Feixianguan Formation excellent hydrocarbon source rocks developed in northwest Sichuan [J]. Natural Gas Industry, 2005, 25(9), 26-28]
 - 23 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 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 Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, *et al*. Stable sulfur isotopic composition of hydrogen sulfide and its genesis in Sichuan Basin [J]. Geochimica, 2006, 35(4): 333-345]
 - 24 博歇特 H, 等. 盐类矿床—蒸发岩的成因、变质和变形 [M] // 袁见齐, 张瑞锡, 译. 北京: 地质出版社, 1976: 171-172 [Borchert H, *et al*. Saline mineral deposit genesis, metamorphism and deformation of evaporate [M] // Translated by Yuan Jianqi, Zhang Ruixi. Beijing Geological Publishing House, 1976: 171-172]
 - 25 林耀庭. 四川盆地三叠纪海相沉积石膏和卤水的硫同位素研究

- [J]. 盐湖研究, 2003 11(2): 1-7 [Lin Yaoting Study on sulfur isotopes of Triassic marine deposit gypsum and brines in the Sichuan basin [J]. Journal of Salt Lake Research, 2003 11(2): 1-7]
- 26 章梅芳, 孙辰龄, 编. 无机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1983 [Zhang Meifang Sun Chenling Inorganic Chemistry [M]. Beijing Higher Education Publishing House, 1983]
- 27 魏国齐, 杨威, 张林, 等. 川东北飞仙关组鲕滩储层白云石化成因模式 [J]. 天然气地球科学, 2005 16(2): 163-166 [Wei Guoqi Yang Wei Zhang Ling *et al.* Dolomitization genetic model of Feixianguan Group oolitic beach reservoir in Northeast Sichuan Basin [J]. Natural Gas Geoscience, 2005 16(2): 163-166]

Genesis on Hydrogen Sulfide of Feixianguan Formation in Sichuan Basin

XIE Zeng-ye^{1,2} LI Jian² LI Zhì-sheng² XIONG Yong-qiang³
WANG Chun-yi² HAO Cui-guo² HAN Zhong-xi²

(1 China University of Mining and Technology Beijing Beijing 100083)

2 Langfang Branch, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Hebei Langfang 065007;

3 Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS Guangzhou 510640)

Abstract Hydrocarbons in oolitic reservoir gases of Feixianguan Formation in northeastern Sichuan Basin mainly consist of methane with 75% ~ 90% of CH₄, 0 ~ 0.15% of C₂, and the nonhydrocarbon mainly consists of H₂S and CO₂, and their relative contents are 5% ~ 20% and 1% ~ 10%, respectively. The high sulfur-bearing gas distribution area is identical to the gypsiferous distribution area. This is a view that the H₂S in natural gases is formed by thermochemical sulfate reduction (TSR). As large-middle gas reservoirs with high H₂S contents have been found in the northeastern of Sichuan basin, the study on the genetic mechanism of H₂S has become the hotspot. Based on the analysis and summary of the current research status of H₂S genetic mechanism at home and abroad, these experiment techniques of Gold tube pyrolysis, hydrous pyrolysis and quartz tube pyrolysis have been used to simulate the hydrocarbon generation of marl source rock, and the stable sulfur isotopic composition of pyrolysis H₂S, CaSO₄ and S have been measured. The results show that it is very easy that the reaction of sulphur and n-hexane, and the quantity of generating H₂S is very large under the lower temperature. Reverse, it is very difficult that the reaction of CaSO₄ and n-hexane, and the quantity of generating H₂S is very small under the higher temperature. The content of H₂S is as high as or even over the methane during the simulation experiment of immature marl with high organic matter content, better type and large amount of FeS₂ of Feixianguan formation. The stable sulfur isotopic composition of H₂S originated from the reactions of n-hexane and sulphur as well as CaSO₄ is higher than that of sulphur and CaSO₄. The H₂S in marine formation is originally sourcing from the SO₄²⁻ in formation. It is the main reason of H₂S concentration in the Lower Triassic Feixianguan Fm. carbonate reservoirs in the East Sichuan Basin that the source rocks with high FeS₂ generate H₂S directly and the H₂S origin from the reactions of hydrocarbon and sulphur in reservoirs.

Key words H₂S, CaSO₄, marl, natural gas, sulfur, FeS₂, Feixianguan Fm., Sichuan Basin