

文章编号: 1000-0747(2010)05-0513-10

四川盆地大中型天然气田(藏)中 H₂S 形成及富集机制

刘文汇¹, 腾格尔¹, 高波¹, 张中宁², 张建勇², 张殿伟¹,
范明¹, 付小东¹, 郑伦举¹, 刘全有¹

(1. 中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所; 2. 中国科学院兰州地质研究所)

基金项目: 石油化工联合基金项目(40739902; 40839910)

摘要: 通过对四川盆地含硫天然气田(藏)时空分布、地球化学特征及模拟实验结果等的综合研究, 揭示 H₂S 形成机理并进行分布预测。P₂ch-T₁f 储集层中足够的含镁 SO₄²⁻ 溶液和丰富的烃类(古油藏)在高温条件下发生硫酸盐热化学还原反应(TSR)是四川盆地大中型天然气田中大量 H₂S 形成的主要途径; 充足的物源基础、足够的能量供给、适宜的储集空间和苛刻的还原环境下发生的原地反应是高含硫天然气田(藏)形成的主要机制。而以与 P₂ch-T₁f 礁滩相储集层同期异相的致密碳酸盐岩为主的斜坡带、陆棚内部以及嘉陵江组、雷口坡组等因缺乏物源、能量等难以形成高丰度 H₂S, 即使有自 P₂ch-T₁f 储集层运移而来的高含硫天然气, 也因远距离运移 H₂S 被消耗而变为富烃低硫天然气。预测川东北黑池梁礁滩相沉积区有发育高含硫天然气藏的可能性。图 4 表 3 参 30

关键词: 川东北地区; 硫化氢; TSR; 富集机制; 高含硫天然气田

中图分类号: TE133.1

文献标识码: A

H₂S formation and enrichment mechanism in medium to large scale natural gas fields (reservoirs) in Sichuan Basin

Liu Wenhui¹, Tengger¹, Gao Bo¹, Zhang Zhongning², Zhang Jianyong², Zhang Dianwei¹,
Fan Ming¹, Fu Xiaodong¹, Zheng Lunju¹, Liu Quanyou¹

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Sinopec Petroleum Exploration and Production Research Institute, Wuxi 214151, China; 2. Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Based on the comprehensive research on space time distribution and geochemical characteristics of sour gas fields (reservoirs) in Sichuan Basin and relevant simulation experiment results, H₂S formation mechanism is revealed and its distribution is predicted. P₂ch-T₁f reservoirs have sufficient magnesian SO₄²⁻ solution and abundant hydrocarbons (palaeo pools), and at high temperature, sulfate thermochemical reduction (TSR) occurs. This is the major origin of the abundant H₂S in large to medium scale gas fields. The formation mechanism of highly sour gas fields (reservoirs) is the in situ reaction under the conditions of sufficient source, enough energy supply, suitable reservoir space and severe reduction environment. However, in the following area or strata, such as the slope belt, continental shelf, Jialingia Formation and Leikoupo Formation, which are dominantly compact carbonatite and have contemporaneous different facies compared to P₂ch-T₁f reef flat facies reservoirs, for lack of source and energy, it is difficult to form abundant H₂S. Even though highly sour natural gas migrating from P₂ch-T₁f reservoirs is available, H₂S is consumed due to long distance migration and changes into hydrocarbon rich sweet natural gas. It is predicted that the Heichiliang reef flat facies sedimentary zone in northeastern Sichuan has highly sour natural gas reservoirs.

Key words: northeastern Sichuan; H₂S; TSR; enrichment mechanism; highly sour gas field

0 引言

天然气资源中均不同程度地含 H₂S, H₂S 含量大于 1% 的天然气储量约占中国天然气储量的四分之一。H₂S 既具强毒性, 污染环境和威胁人身安全, 又具强烈腐蚀作用, 损害勘探开发设备, 但同时也是重要的工业原料, 具有较高的经济价值, 故高含硫天然气的研究对于

降低行业成本、保证安全生产、促进天然气工业的发展具有重要意义。21 世纪初, 四川盆地东北部相继发现了渡口河、罗家寨、普光等长兴组—飞仙关组(P₂ch-T₁f)大中型天然气田(藏), 为川气东输提供了重要的资源保证, 但其中 H₂S 含量普遍达到 10%~17%, 也给安全生产带来了极大困难。川东北地区 H₂S 形成及富集机制已成为亟待解决的重大科学问题和研究热

点^[1]。

四川盆地含硫天然气田的空间分布明显不均匀。高含硫天然气田(H_2S 含量大于5%)平面上主要产于川东北宣汉—达州地区,纵向上主要集中在上二叠统、中一下三叠统。同一气层不同井、同一井不同层位(P_2ch 、 T_1f)中 H_2S 含量也不同,如普光气田普光2井、普光9井 T_1f 气藏高含硫,而邻近的清溪场(清溪1井)和毛坝场(毛坝1井) T_1f 气藏均为无一微含硫的天然气藏。在膏盐层和邻近膏盐层的储集层(毛坝1井、河坝1井)中天然气不含 H_2S ,而膏盐不发育、远离膏盐层的储集层(普光2井、普光9井的 P_2ch)中天然气高含 H_2S 。可见,天然气中 H_2S 的形成并不直接与石膏层相关,空间分布的不均一不只是 H_2S 形成机制问题,更重要的是赋存机理问题。目前对本区 H_2S 形成机制的主流观点认为, H_2S 是高温条件下 T_1f 气藏附近的石膏经硫酸盐热化学还原作用(TSR)而成,富 H_2S 的天然气藏与富含硬石膏的碳酸盐岩地层关系密切,膏岩的存在是形成高浓度 H_2S 的必要条件^[2-4]。该认识虽然揭示了本区天然气藏中 H_2S 的主要形成机制——TSR,但难以合

理解释天然气藏中 H_2S 的富集机理及分布规律,有关TSR反应物即石膏是否直接参与反应也存在歧义。

针对上述问题,本文基于四川盆地含硫天然气田的空间分布、地球化学特征及模拟实验研究,提出川东北 P_2ch — T_1f 储集层中 H_2S 大量形成并富集成藏主要受物源、能量、空间和保存等4个因素的协同控制,并经历了物源准备、 H_2S 形成和聚集成藏3个高含硫天然气形成和成藏过程,为高含硫天然气藏的分布预测提供了重要依据。

1 研究区地质背景

四川盆地是中国南方最大的含油气盆地,至今已发现含气层位20多个、油气田180余个,包括探明储量大于 $100 \times 10^8 m^3$ 的大中型海陆相天然气田30个^[5,6]。它也是中国高含硫天然气分布最多、储量规模最大的盆地,天然气主要集中在川东北 P_2ch — T_1f 储集层中,川东北地区 H_2S 含量超过5%的高含硫气田有9个,均沿晚二叠世晚期—早三叠世初期广元—开江陆棚礁滩相边缘分布(见图1)。

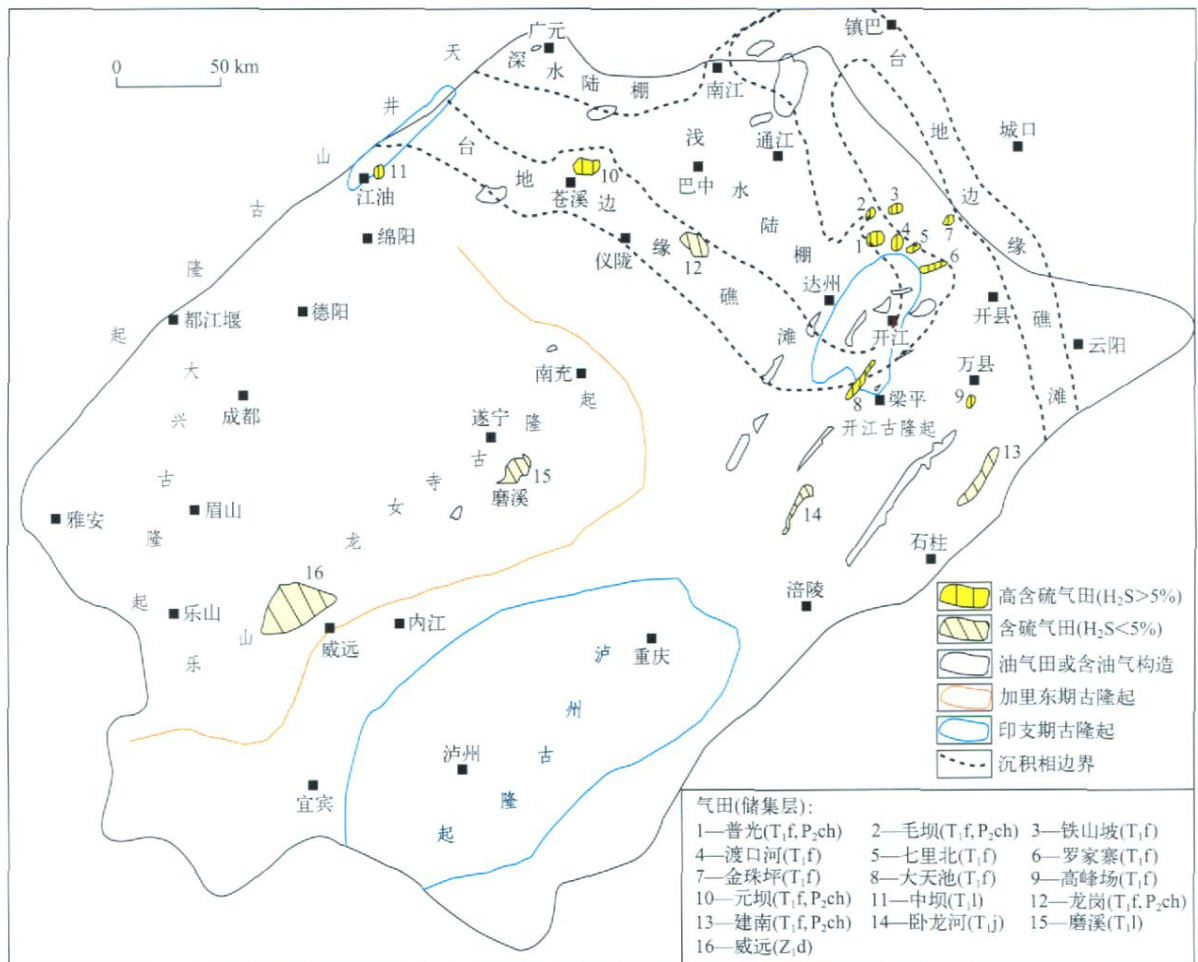


图1 四川盆地含硫天然气田分布

川东北处于川东断褶带,北侧西段为米仓山隆起及其前缘,东段为大巴山推覆带前缘褶皱带,西邻川北及川中平缓构造带,东侧及南侧为盆地东部平行及弧形断褶带,北东—北东东向断褶带是该区主体构造,包括黄金口构造带、宣汉构造带等。普光气田位于宣汉地区黄金口构造双石庙—普光构造带,属北东向高陡背斜带,为一构造-岩性复合型大型气藏。天然气主要富集于P₂ch—T₁f 礁滩相孔隙型储集层,属高含H₂S的常压低温气藏,油气源主要来自上二叠统,下志留统次之。河坝气藏、清溪场气藏等都是不含或微含H₂S的天然气藏,主要为T₁f 裂缝型储集层,为高压气藏。其中,清溪场气藏位于宣汉构造带的清溪场北西向构造带,与双石庙—普光构造带邻近;而河坝气藏位于川中平缓构造带的通南巴次级构造带南段,河坝1井在嘉陵江组和飞仙关组试获工业气流,从而发现了河坝场不含H₂S的优质天然气藏,属低温高压的构造气藏^[7,10]。

2 高含硫天然气成藏主控因素

H₂S的特殊形成条件及其化学活性使其形成聚集有别于烃类气体。H₂S生成不仅要有充足的含硫物质,并且反应需要一定的能量和起还原反应的物质,同时这些物质必须处于同一空间且以能够反应的状态存在,更重要的是具有能够长期保存的物理化学条件。

就川东北高含硫天然气田而言,H₂S大量形成并富集主要受控于4个因素,即,1 物源:富烃、高硫、含镁流体;° 热源:深埋、高温;» 空间:适时的物源共存空间;¼ 保存:还原、封闭的保存条件。

2.1 物源

大量H₂S形成必然要有足够的硫源。根据对川东北地区不同相态含硫物质的系统研究,本区海相层系中发育硫酸盐(石膏)、硫化物(黄铁矿、H₂S)、有机硫、单质硫等多种类型的固、液、气态含硫物质,它们可以通过不同的方式(如干酪根、原油和固体沥青中不稳定含硫有机物的分解)为形成H₂S提供物源,但并不都是形成大量H₂S的物质基础。本文有关不同类型有机质和不同相态含硫物质在不同实验条件下生成H₂S的黄金管模拟实验结果(见表1、图2)表明,在温度较高(凝析油、湿气阶段)且含镁硫酸根(SO₄²⁻)溶液和烃类共存条件下能够生成大量H₂S,其产率远高于含硫有机质热裂解(TDR)和石膏与有机质之间的热化学反应,这不仅证实TSR是深埋高温条件下形成大量H₂S的主要途径,进一步支持了前人有关本区H₂S形成机制的主流观点^[2-4],而且指示TSR反应中硫酸盐以离子状态(SO₄²⁻)参与反应,认为TSR反应只需地层水中有充足的溶解态SO₄²⁻,而并不需要大量石膏。更为合理的反应式为:

表1 H₂S的热化学生成模拟实验样品及方案

含硫有机物热化学分解(TDS)		硫酸盐热化学还原(TSR)			
有机质类型	反应体系	CaSO ₄	CaSO ₄ 反应体系	MgSO ₄	MgSO ₄ 反应体系
原油:塔河T740井,O ₁ ,含硫2.25%	原油+H ₂ O		原油+CaSO ₄ +H ₂ O		原油+MgSO ₄ +H ₂ O
沥青:广元长江沟,ε ₁ ,固态,R _o 为0.64%	沥青+H ₂ O	硬石膏(CaSO ₄),毛坝3井,T ₁ f,3872m,微溶于水	沥青+CaSO ₄ +H ₂ O	硫酸镁(MgSO ₄ ·7H ₂ O),易溶于水	沥青+MgSO ₄ +H ₂ O
干酪根:广元长江沟,P ₂ d,0型,含硫0.9%	干酪根+H ₂ O		0型+CaSO ₄ +H ₂ O		干酪根+MgSO ₄ +H ₂ O

注:黄金管TSR模拟实验由刘金钟研究员和张建勇博士在中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室完成,金管标准为内径4.2mm,长50mm,有机质加入量50mg,去离子水100mg,硫酸盐100mg,恒温360℃/450℃,恒压35MPa,10h升到恒温,保持10d(反应240h)。气体组分利用6890N型气相色谱仪在线分析,单体碳同位素组成用ISOCHROM II型气相色谱/碳同位素比值质谱仪分析

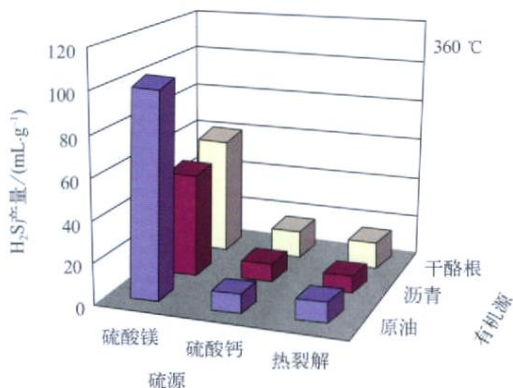
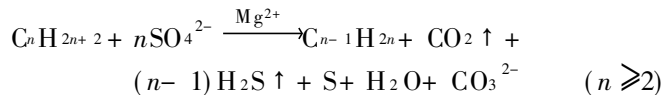


图2 不同反应体系中H₂S热化学生成量对比



Mg²⁺为值得关注的因素,尽管目前还不清楚其相关反应机理,但流体中含有一定量的Mg²⁺似乎对TSR反应和H₂S生成起着催化作用。近年来其他学者的相关模拟实验也得出同样的结论^[11-13],并提出MgSO₄接触离子对^[12]和电子诱导效应^[13]的作用机制。地质实际中,川东北高含硫天然气藏与白云石化储集层之间紧密关联也指示高丰度H₂S、TSR、Mg²⁺与储集层白云石化作用之间存在着复杂的因果关系,有待深入研

究。因此,地层水化学性质,尤其是 $MgSO_4$ 的浓度,可能是控制 TSR 反应和深层 H_2S 大量生成的主要因素之一。

从研究区沉积构造背景、白云石化特征及生烃演化史分析, P_2ch-T_1f 储集层中不缺乏富硫酸盐(镁)流体,而且可能是多种来源的,其中更多是原始沉积流体,包括 P_2ch 、 T_1f 同期或近同期浓缩海水的原生水和深埋成岩过程中矿物溶解形成的地层水;而本区断裂构造活动条件下向上运移的深部流体也是一个可能的供给途径。对于前者,主要基于有关 P_2ch-T_1f 白云岩储集层成因研究成果^[14-16],认为深埋白云石化流体具有强烈的海源色彩,主要来自于高镁、高盐度的同期—准同期浓缩的海源地层水;而后者主要与峨眉地裂运动以来的川东北构造活动相联系,指因火山或岩浆等地质活动加热地层深部流体,造成温度高于围岩温度 $5\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$ 的流体,或因地震等其他因素促发地壳

深部富含镁离子等高温流体,或区域构造隆升造成地层深部流体沿断裂向上运移至 P_2ch-T_1f 中,与先期的储集层流体混合形成更为复杂的流体。近年来,一些学者不仅证实了这些深部流体的存在,而且提出 P_2ch-T_1f 碳酸盐岩受其影响发生热液白云石化并形成了现今优质白云岩储集层^[17,18]。

在地质条件下,除足够的含镁 SO_4^{2-} 溶液外,还有丰富的还原剂——烃类供给(古油藏),是发生大规模 TSR 反应并生成 H_2S 的物质基础。古油藏范围主要通过观察各钻井岩心薄片储集层固体沥青含量确定,将沥青面孔率大于 0.2% 的井视为存在古油藏。由图 3 可见,在川东北 P_2ch-T_1f 白云岩储集层中广泛存在固体沥青,显示早期经历过大量的原油运聚成藏过程,是古油藏烃类聚集的印记。这些原油与富硫酸盐(镁)地层水混合成富烃高硫含镁流体,为 P_2ch 、 T_1f 储集层中发生 TSR 反应提供了丰富的物质来源。

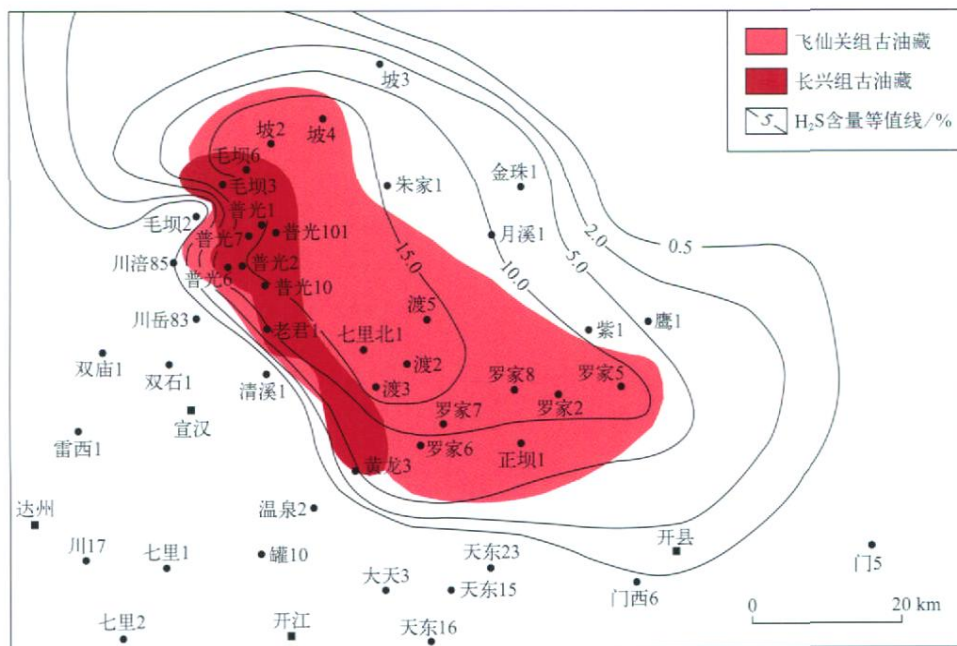


图 3 川东北 P_2ch-T_1f 储集层中古油藏及 H_2S 含量分布

2.2 热源

大量研究表明,TSR 反应一般在高温条件下才能进行,其反应起始温度至少需要 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 以上^[19-21]。本文模拟实验结果也证实了这一点,并且不同有机质类型的反应温度主要对应于有机质演化的凝析油、湿气阶段,表征轻烃更利于 TSR 反应。TSR 反应中气态烃组分明显变干,归因于重烃消耗。张同伟^[2] 等的实验研究也表明 TSR 反应最剧烈的阶段为油气演化阶段的生凝析气阶段及湿气阶段。可见, P_2ch-T_1f 储集层中富烃高硫含镁流体持续埋藏增温,达到启动 TSR 反应的能量范围(温度 $\geq 120\text{ }^\circ\text{C}$) 才能发生 TSR 反应生成

大量 H_2S 。对普光气田(普光 2 井)而言,在中侏罗世, P_2ch-T_1f 储集层流体持续埋藏至 $4\ 000\text{ m}$ 左右,储集层温度已达 $120\text{ }^\circ\text{C}$;至晚白垩世时,埋藏深度 $7\ 500\text{ m}$ 左右,温度已达 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以上;现今气藏主力产层飞仙关组埋深在 $4\ 500\sim 6\ 000\text{ m}$,地层温度 $120\sim 130\text{ }^\circ\text{C}$ 。 P_2ch-T_1f 储集层气相包裹体的激光拉曼光谱检测显示,均一温度在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的包裹体富含 CH_4 和 H_2S (见图 4)。可见,从中侏罗世至喜马拉雅期隆升调整形成现今气藏前,普光气田 P_2ch-T_1f 储集层流体一直处于 TSR 反应能够进行的能量范围内,只要其他条件得到满足,都可以通过 TSR 反应生成大量 H_2S 。

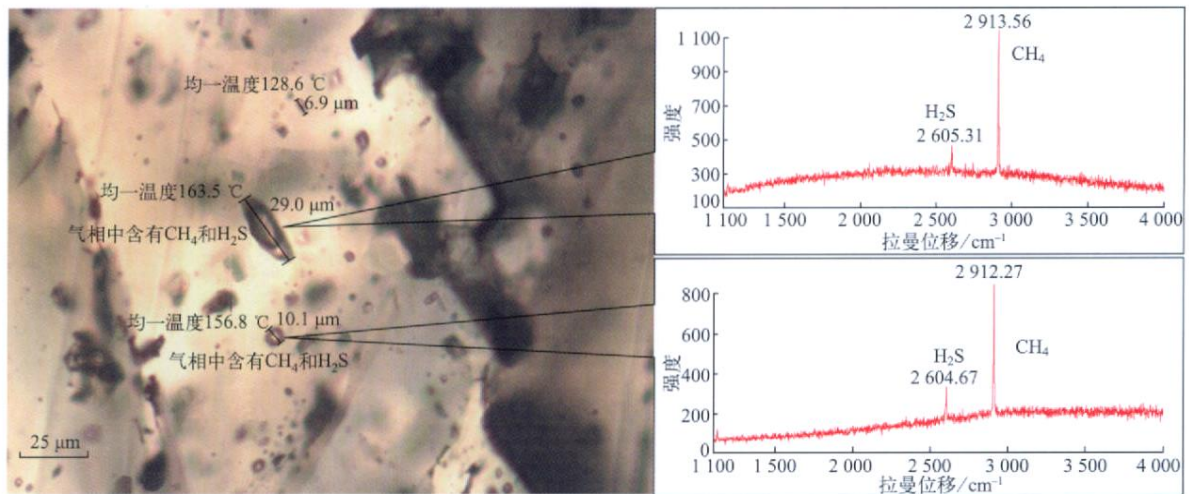


图4 普光5井气体包裹体显微照片及激光拉曼谱图(样品PG5-63, P₂ch, 5166 m)

2.3 空间

国内外大型—特大型高含硫天然气田如中国普光气田、西加拿大盆地卡布南气田(天然气可采储量 $1.070 \times 10^8 \text{ m}^3$, H₂S含量17.74%)^[22]和滨里海的阿斯特拉罕气田(天然气可采储量 $2.6 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 油可采储量 $7.63 \times 10^8 \text{ t}$, H₂S含量22.6%)^[22]等,其明显的共性是都赋存于古隆起或古斜坡上的白云石化礁滩相带,并伴有大量的固体沥青。这是由礁滩

相储集层的特性决定的:在早期白云石化和有机酸盐的溶蚀等成岩作用下,其在临近烃源岩生烃高峰期时或之前就可形成优质储集层,为大量原油的早期聚集(深埋前)提供有利的储集场所。在川东北地区,普光气田主要产于P₂ch-T₁f白云石化礁滩相复合体中,现今高含硫区与古油藏范围基本重叠(见图3, H₂S丰度等值线主要根据表2中各井天然气组分含量数据绘制)。

表2 川东北部分钻井T₁f天然气中H₂S含量

井号	深度/m	H ₂ S/%	井号	深度/m	H ₂ S/%	井号	深度/m	H ₂ S/%
毛坝6	3 858~ 3 970	14.20	普光10	6 080~ 6 190	13.96	罐6		0.010
	4 745~ 4 841	14.96	坡1	3 400~ 3 460	14.19	罐9		0.010
毛坝4	4 050~ 4 102	12.73	坡2	4 022~ 4 162	14.51	罐22		0.010
大湾2	4 804~ 4 900	14.06	坡4	3 365~ 3 395	16.05	草14	2 173	0.001
	5 029~ 5 130	15.73	渡1	4 306~ 4 354	16.21	草8		0.001
普光1	5 153~ 5 279	13.18	渡2	4 362~ 4 385	16.24	草10		0.001
	5 638	12.31	渡3	4 272~ 4 342	17.06	川涪82	4 201~ 4 211	0.400
普光2	4 777~ 4 828	14.80	渡5		15.86	川岳83		0.001
	4 934~ 4 985	16.89	七里北1		16.25	铁山5		0.020
普光4	5 028~ 5 102	15.82	罗家1		10.49	铁山11	2 824~ 2 970	0.740
	5 775	17.10	罗家2	3 211~ 3 286	8.77	铁山13		0.590
普光6	5 075	14.05	罗家4		7.13	铁山21		0.630
普光7	5 485~ 5 547	12.79	罗家5	2 932~ 2 997	13.74	成16		0.210
	5 572~ 5 590	13.85	罗家6		8.21	成16	2 563~ 2 669	0.130
普光9	5 739~ 5 852	14.03	罗家7	3 856~ 3 956	10.41	成22	3 024~ 3 040	0.190
	5 916~ 5 993	13.65	罗家9		11.68	清溪1	4 285	0.010
普光101	5 776~ 5 786	14.43	紫2		9.23	双庙102	4 050~ 4 309	0

注: —数据引自文献[14]

由于H₂S自身性质的特殊性及其生成、富集和保存条件的复杂性,高含硫气藏分布通常显示强烈的不均匀性。但对川东北铁山坡、普光、渡口河和罗家寨气田而言,它们共同的主力产层飞仙关组中H₂S丰度总体平面分布趋势具有一定规律性,主要表现在铁山坡、普光和渡口河一带H₂S含量相对均一,为12.31%~

17.10%,平均14.80%(26个样品),其中H₂S含量在14%~16%的样品占46%,H₂S含量为12%~14%和16%~18%的样品均占27%;而罗家寨地区H₂S含量相对较低,多为7.13%~13.74%,平均为9.96%(8个样品),其外围H₂S含量则陡降至1%以下(见图3、表2),说明铁山坡、普光和渡口河一带H₂S生成和富集条

件相似,可以推断这些气田在 H_2S 大量生成时属相互连通的更大的整装油气田(藏),与现今的高储集层沥青含量分布区具有良好叠置关系也是一个有力证据(见图3),由于后期构造运动的调整改造,才形成现今相对独立的天然气田(藏)。与其邻近的清溪场气藏,同样产于 T₁f,但现今气藏主要赋存于晚期裂缝中,未见固体沥青,未发育有利于形成古油藏的早期礁滩或其他优质储集层。同样,河坝气藏由于不具备早期油气运聚成藏的良好空间而缺乏产生大量 H_2S 的有机质来源。因此,与烃源岩成烃高峰期匹配、早期有效的储集空间如白云石化礁滩相带、古岩溶等优质储集层为富烃高硫含镁流体的早期聚集(深埋前)提供适时、有效的聚集成藏空间是必要的,其为大量 H_2S 形成和富集提供了物源积累和 TSR 反应的有利场所。

2.4 保存

H_2S 是一种化学活性极强的强还原剂,在生成、运移和聚集过程中只要有合适的条件即以多种形式大量、快速消耗,故能否与其他气体一起运聚、保存并成藏,除遵循常规天然气的运、聚、保普遍规律以外,还受特殊的聚集及保存条件的制约。贫重金属离子流体、适宜的储集空间(碳酸盐岩)、原地或就近聚集是大量 H_2S 富集保存的最重要因素,这也使得世界上已发现的多个高含 H_2S 气田基本都分布在碳酸盐岩—蒸发岩层序地层中,而不是碎屑岩地层中。很多含重金属(如 Fe、Cu、Pb 等)尤其含铁族元素的矿物或岩石,当与 H_2S 相遇时,立刻发生反应,生成金属硫化物,从而消耗 H_2S 。笔者在开展 TSR 模拟实验^[23]时,先后选用普通不锈钢、特殊耐腐蚀(KA4145)合金钢、玻璃管和石英管等4种实验容器或高压釜,在与黄金管模拟实验相同的反应物和实验条件下开展 TSR 模拟实验,结果始终没有检测到 H_2S 产出,甚至原先注入的 H_2S 也未检出,原因在于: ① H_2S 与金属釜体反应,试验后釜体中见有黑色沉淀物,铜制密封圈上也有硫化铜生成; ② H_2S 与玻璃、石英管反应,试验后玻璃管有溶蚀现象,取出釜内物发现管外部还有白色不溶于水的物质,经电镜能谱分析为 SiO_2 ,表明实验管与 H_2S 之间可能发生了一系列反应; ③ 生成的 H_2S 可能溶于水中。这些实验结果清楚地表明了 TSR 模拟试验材料选择和 H_2S 生成及其保存环境的苛刻条件。因此,在地质实际中,无论 H_2S 聚集的储集层还是溶解 H_2S 的地层水,或者运移途中经历过的岩层(矿物),它们只要富含重金属离子,在运移和聚集过程中都会消耗 H_2S 。在普光气田 P₂ch—T₁f 储集层中常见有黄铁矿,其硫同位素组成明显具高正值(毛坝3井 T₁f 两个样品, Mb3-5/2/3 882 m, Mb3-5/4/

3 886 m, 及普光8井 P₂ch 岩样 Pg8-2-4/5 512 m, $\delta^{34}S$ 分别为 20.7‰、15.9‰、6.8‰),指示非生物成因,应是由储集层中热化学成因的 H_2S 转化而来。

一般来说,碎屑岩和泥灰岩中富含重金属,极易与 H_2S 反应生成硫化物,如黄铁矿、方铅矿等,含 H_2S 流体大规模活动时,还可形成沉积型金属硫化物矿床,如瑞典 Laisvall 砂岩型铅锌矿床^[24];而纯碳酸盐岩中贫重金属,有利于 H_2S 聚集保存。当地层水富含重金属离子并流经碳酸盐岩时,与碳酸盐岩中的 H_2S 结合生成大量硫化物,流体活动规模较小时可形成一些黄铁矿等硫化物,活动规模大则可形成密西西比河谷型(MVT)硫化物矿藏,如美国和加拿大的 Pine Point 和 Upper Mississippi 铅锌矿床、中国川滇黔地区 MVT 铅锌矿床等^[24]。

另外, H_2S 与含有游离氧或其他氧化剂的地层水,尤其与地表淡水接触时,很容易被氧化成硫化物沉积下来,故盆地中存在与大气相通的地下水时,大量消耗 H_2S ,这也说明了大量 H_2S 的生成及富集始终在封闭系统和还原环境中进行,可以与深层碳酸盐岩储集层白云石化和深埋溶蚀作用的封闭性相互印证^[14]。 H_2S 在地层水中溶解和脱气作用是一个复杂的动态平衡过程,与地层温度和压力密切相关。 H_2S 生成以后,无论是高温高压条件,还是降升脱气环境,有一部分 H_2S 始终溶解于地层水而不参与天然气成藏。降升脱气的 H_2S ,因长距离运移或者其他因素也可能大量消耗。实验表明,岩石对气体的吸附能力随着气体的沸点增高而增大。与其他气体如 CO_2 、 CH_4 、 N_2 等相比, H_2S 的沸点高,岩石对其具有较强的吸附能力。 H_2S 在长距离的运移和聚集过程中,有一部分必将被吸附于岩层并滞留于运移途中,甚至与其中金属元素发生反应生成硫化物而沉淀,这在川东石炭系天然气藏中表现得尤为清楚。川东石炭系中有大量固体沥青,表明古油藏的存在,但现今天然气中 H_2S 含量普遍较低,除了天东21井高达5%以外,其余均为0~0.93%,平均0.16%(21个样品),分析其原因可能在于 H_2S 的保存条件。川东石炭系储集层顶底板均为碎屑岩层,尤其顶板是十几米厚的下二叠统底部泥岩层即梁山组含煤岩系^[25,26],因其富含金属元素而容易消耗 H_2S ,使其不易大量聚集保存。川东梁山组岩石 X 射线衍射分析表明,矿物组分以黄铁矿为主,含量高达50%以上(见表3),显然是 H_2S 与岩石中铁族元素之间广泛发生氧化还原反应而生成的产物,也是石炭系气田中 H_2S 大量消耗的直接证据。因此,对 H_2S 而言,长距离的运移和漫长的聚集过程都是消耗过程,而还原、封闭环境才是其大量富集并保存的重要保障。川东北飞仙关组四

段、嘉陵江组和雷口坡组厚达数十米至上百米的膏岩层为本地区大中型天然气田建造了最好的封存环境,

这也是该地区 H₂S 能够大量生成并富集的重要原因之一。

表3 川东梁山组岩石矿物组成^[27]

井号	井深/ m	岩性	黏土矿物/ %	非黏土矿物/%				
				石英相对含量	长石相对含量	黄铁矿相对含量	方解石相对含量	绝对含量
池53	3 026~ 3 029	泥岩	7.4	16.5	9.3	71.9	2.3	92.6
明月2	3 619~ 3 625		14.2	22.6	18.5	58.9	85.8	

3 川东北高含硫天然气成藏机制

高含硫天然气藏的形成是非常复杂的过程,与普通烃类气藏相比,需要更苛刻的条件和严格的时空匹配。针对 TSR 形成 H₂S 机理,以普光气田为典型,结合地质背景,提出“优源优储、早期聚集;藏内成硫、裂解成气;抬升运聚、调整成藏”的高含硫天然气成藏机制。

3.1 优源优储、早期聚集

根据沉积构造背景^[7,8]分析,P₂ch—T₁f 生物礁滩相复合体形成后,在沉积准同生期或成岩早期,邻近的潟湖、蒸发环境海源高盐度富(硫酸)镁(中性—碱性)流体渗入,使礁滩相复合体白云石化;印支期(T₂末),上二叠统(P₂)优质烃源岩进入成熟早期,一方面,由 P₂ 烃源岩提供富含有机酸、CO₂ 的酸性流体,另一方面,北东向华蓥山深大断裂带活动,开江古隆起和伴随的断裂输导体系开始形成,致使酸性流体由高势向低势流动,沿断裂等通道向上运移,流经礁滩相复合体,白云石化碱性流体变为酸性流体,埋藏溶蚀,形成孔隙度、渗透率好的优质储集空间,并形成富硫酸镁流体,同时,由 P₂ 优质烃源岩生成的未熟—低熟原油向邻近的 P₂ch 白云石化生物礁储集层优先充注;燕山期(J₁—J₂),P₂ 烃源岩成熟期,正常原油和轻质油由 P₂ch 向 T₁f 储集层扩展,志留系优质烃源岩产生的原油也可以通过断裂系统向 P₂ch—T₁f 储集层充注,最终在深埋之前就生成早期原生油藏。此时,来自多源的富硫含镁流体聚集在储集层中,与原油混合成为富烃高硫含镁流体,成为 TSR 主要物质基础。

3.2 藏内成硫、裂解成气

随着 P₂ch—T₁f 储集层流体深埋增温,有机质演化进入成熟—高成熟阶段,储集层原油开始热裂解广泛生成烃类气体,干酪根和石油中不稳定含硫有机化合物含硫杂环或基团在热力作用下断裂形成 H₂S。干酪根中硫含量一般在 0.2%~5.0%,主要以各种含硫官能团与 C、O 结合;而石油中硫的含量在 0.05%~8.00%,主要以硫醇、硫醚、二硫化物和噻吩类等形式存在。当这些含硫有机化合物埋藏到一定深度之后,随着演化程度的加深,可能由于 C—S 或 S—S 键发生断裂而

生成 H₂S,如硫醇热裂解生成 H₂S(RCH₂CH₂SH → RCH=CH₂+ H₂S)。这种方式形成的 H₂S 在天然气中的浓度一般在 2% 以下^[28]。模拟实验研究也证实其生成的数量有限(见图 2),不足以形成 H₂S 含量普遍达到 10% 以上的高含硫气田。但这部分 H₂S 在储集层流体体系中形成 H₂S 得以生成和保存的强还原环境,可能对 TSR 反应起到促进作用,即诱发富烃高硫含镁流体启动 TSR 反应。在实验研究中已发现此类作用的存在,如实验前在反应体系中加入少量 H₂S,则 TSR 反应更容易进行^[12]。当有机质演化进入湿气—凝析油阶段,储集层温度达到 120~150 °C 时,储集层内富烃高硫流体将发生 TSR 反应,烃类还原硫酸盐生成更多的 H₂S,这是川东北 P₂ch—T₁f 礁滩相储集层中大量 H₂S 形成的主要机制,而且此反应是在储集层内部进行的,高丰度 H₂S 与大量储集层沥青的共存充分说明了这一点(见图 3)。这些储集层沥青中含硫量(T₁f, 15 个样品,含硫 10.9%~26.4%,平均 17.46%)明显高于其他古油藏如麻江古油藏(O₁h, 3 个样品,含硫 2.52%~6.57%,平均 4.66%),并主要以噻吩类形式存在,有机硫及与其共存的黄铁矿硫同位素组成均呈非生物成因的高正值(普光 8 井 Pg8-2-4 岩样,P₂ch, 5 512 m,白云岩裂缝中充填固体沥青和黄铁矿,δ³⁴S 分别为 11.3‰、6.8‰),指示其是储集层内原油热裂解和 TSR 反应双重作用下高度芳构化形成的产物,并原地保留至今。

3.3 抬升运聚、调整成藏

晚白垩世至古近纪,研究区在喜马拉雅运动作用下全面抬升,使得地层温度和压力降低,并形成新圈闭(包括岩性—构造复合圈闭)和裂缝系统。普光气田等高含硫天然气田(藏)大量 H₂S 在原地或者邻近储集层中重新调整聚集(如前所述,H₂S 与储集层沥青之间的共存关系证实其运聚环境始终处于还原、相对封闭状态,这是 H₂S 存在所需环境),并与烃类和其他非气态混合成藏,进而形成了现今高含硫天然气田(藏)。

4 川东北及周缘海相天然气藏 H₂S 的分布预测

基于上述高含硫天然气形成的主控因素及其成藏

机制,物源、能量、空间和保存等4个主控因素的匹配与否是本文预测高含硫天然气分布的基本思路。

在P₂ch—T₁f时期,环广旺—开江—梁平陆棚边缘沉积了一套礁滩相带地层,其在深埋前就通过白云石化、溶蚀等成岩作用演化为优质储集层,并在蒸发相(水盐体系)与深水相(烃源)的良好时空配置下形成了古油藏,为深埋条件下经TSR反应形成大量H₂S奠定了物质基础,如川东北P₂ch—T₁f古油藏(见图3);至T₁—T₂时期,四川盆地内广泛沉积了一套膏盐岩层,在川东北地区累计厚度可达100~600 m,为P₂ch—T₁f含硫天然气的保存提供了良好的封盖条件,也为P₂ch—T₁f储集层提供了富硫含镁的海源流体。其中,黑池梁地区是中国石油化工股份有限公司正在勘探的区块,构造位置处于川中北东向通南巴背斜构造带北段,其南段为河坝下三叠统气藏,沉积相带上与普光气田同处于环广旺—开江—梁平陆棚北缘礁滩相带,地震资料和地质研究已证实该地区存在规模较大的P₂ch—T₁f礁滩相异常,资源潜力较大^[29,30]。因此,可以预测黑池梁P₂ch—T₁f礁滩相是有利于早期油气聚集后期深埋而发生TSR反应形成大量H₂S的地区,勘探中应予以重视。而其他地区包括斜坡带、陆棚内部,因以致密碳酸盐岩为主,现今主要为晚期形成的裂缝性储集层,缺乏早期古油藏形成的储集条件,也就缺少大量H₂S形成的物质条件,如河坝气藏和清溪场气藏。以此类推,在本区其他海相碳酸盐岩层位如嘉陵江组、雷口坡组也缺少这样的物源基础——古油藏,即使有自P₂ch—T₁f储集层运移上来的高含硫天然气,由于远距离运移,硫被大量消耗,可能变为低硫天然气资源。海陆相碎屑岩层位如志留系、须家河组中因富重金属等因素不会形成高含硫天然气田,甚至不含H₂S,对此川西南陆相油气勘探实践和建深1井钻探成果已证实。

5 结论

在川东北地区,深埋高温地质条件下P₂ch—T₁f储集层中存在两种H₂S形成机制:含硫有机物的热裂解和富烃高硫含镁流体的硫酸盐热化学还原作用(TSR),其中后者需要足够的含镁SO₄²⁻溶液和丰富的烃类供应,是形成大量H₂S的主要途径。高含硫天然气藏的形成并不只是H₂S形成机制问题,还有H₂S的富集问题,其受物源供应、能量范围、形成环境和保存条件的综合控制,即充足的物源基础、足够的能量供给、合适的储集空间和苛刻的还原环境是川东北大中型天然气田中H₂S大量形成并富集的主控因素,它们之间相互匹配及协同控制是高含硫天然气田形成的主

要机理。按照这个机制,可以预测川东北黑池梁礁滩相沉积区有发育高含硫天然气藏的可能性。而P₂ch—T₁f礁滩相储集层同期异相的致密碳酸盐岩为主的地区包括斜坡带、陆棚内部以及嘉陵江组、雷口坡组等因缺少物源基础——古油藏,或者能量不足等,难以形成高含硫天然气藏,即使P₂ch—T₁f储集层中有高含硫天然气运移上来,由于远距离运移硫被大量消耗,可能变为低硫烃类天然气。

参考文献:

- [1] 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 H₂S gas fields[J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(2): 1-4.
- [2] 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 pools, Northeastern Sichuan Basin, China[J]. Geochimica, 2002, 31(6): 517-524.
- [3] Cai C F, Worden R H, Bottrell S H, et al. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China[J]. Chemical Geology, 2003, 202: 39-57.
- [4] 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, southwestern China[J]. Science in China (Series D), 2005, 35(11): 1037-1046.
- [5] 张水昌,朱光有. 四川盆地海相天然气富集成藏特征与勘探潜力[J]. 石油学报, 2006, 27(5): 1-8.
Zhang Shuichang, Zhu Guangyou. Gas accumulation characteristics and exploration potential of marine sediments in Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2006, 27(5): 1-8.
- [6] 刘树根,汪华,孙玮,等. 四川盆地海相领域油气地质条件特殊性问题分析[J]. 石油与天然气地质, 2008, 29(6): 781-792.
Liu Shugen, Wang Hua, Sun Wei, et al. Analysis on special features of petroleum geological conditions of marine facies in Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2008, 29(6): 781-792.

- [7] 马永生, 蔡勋育, 李国雄. 四川盆地普光大型气藏基本特征及成藏富集规律[J]. 地质学报, 2005, 79(6): 858-865.
Ma Yongsheng, Cai Xunyu, Li Guoxiong. Basic characteristics and concentration of the Puguang Gas field in the Sichuan Basin [J]. Acta Geologica Sinica, 2005, 79(6): 858-865.
- [8] 刘昭茜, 梅廉夫, 郭彤楼, 等. 川东北地区海相碳酸盐岩油气成藏作用及其差异性——以普光、毛坝气藏为例[J]. 石油勘探与开发, 2009, 36(5): 552-561.
Liu Zhaoqian, Mei Lianfu, Guo Tonglou, et al. Characteristics and differences of hydrocarbon accumulations in marine carbonate rocks, northeast Sichuan basin: A case study from Puguang and Maoba gas fields [J]. Petroleum Exploration and Development, 2009, 36(5): 552-561.
- [9] 赵宗举. 海相碳酸盐岩储集层类型、成藏模式及勘探思路[J]. 石油勘探与开发, 2008, 35(6): 692-703.
Zhao Zongju. Types, accumulation models and exploration concepts of marine carbonate reservoirs [J]. Petroleum Exploration and Development, 2008, 35(6): 692-703.
- [10] 秦建中, 孟庆强, 付小东. 川东北地区海相碳酸盐岩三期成烃成藏过程[J]. 石油勘探与开发, 2008, 35(5): 548-556.
Qin Jianzhong, Meng Qingqiang, Fu Xiaodong. Three hydrocarbon generation and accumulation processes of marine carbonate rocks in northeastern Sichuan Basin, China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2008, 35(5): 548-556.
- [11] Pan C C, Yu L P, Liu J Z, et al. Chemical and carbon isotopic fractionations of gaseous hydrocarbons during abiogenic oxidation [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 246(1-2): 70-89.
- [12] Zhang Tongwei, Ellis G S, Walters C C, et al. Geochemical signatures of thermochemical sulfate reduction in controlled hydrous pyrolysis experiments [J]. Organic Geochemistry, 2008, 39(3): 308-328.
- [13] Ding Kangle, Li Shuyuan, Yue Changtao, et al. Simulation experiments on the reaction system of CH₄-MgSO₄-H₂O [J]. Chinese Science Bulletin, 2008, 53(7): 1071-1078.
- [14] 黄思静, Qing Hairuo, 胡作维, 等. 封闭系统中的白云石化作用及其石油地质学和矿床学意义——以四川盆地东北部三叠系飞仙关组碳酸盐岩为例[J]. 岩石学报, 2007, 23(11): 2955-2962.
Huang Sijing, Qing Hairuo, Hu Zuowei, et al. Closed system dolomitization and the significance for petroleum and economic geology: An example from Feixianguan carbonates, Triassic, NE Sichuan basin of China [J]. Acta Petrologica Sinica, 2007, 23(11): 2955-2962.
- [15] 郑荣才, 胡忠贵, 冯青平, 等. 川东北地区长兴组白云岩储层的成因研究[J]. 矿物岩石, 2007, 27(4): 78-84.
Zheng Rongcai, Hu Zhonggui, Feng Qingping, et al. Genesis of dolomite reservoir of the Changxing Formation of Upper Permian, Northeast Sichuan Basin [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2007, 27(4): 78-84.
- [16] 郑荣才, 耿威, 郑超, 等. 川东北地区飞仙关组优质白云岩储层的成因[J]. 石油学报, 2008, 29(6): 815-821.
Zheng Rongcai, Geng Wei, Zheng Chao, et al. Genesis of dolomite reservoir of Feixianguan Formation in Lower Triassic of northeast Sichuan Basin [J]. Acta Petrologica Sinica, 2008, 29(6): 815-821.
- [17] 刘树根, 黄文明, 张长俊, 等. 四川盆地白云岩成因的研究现状及存在问题[J]. 岩性油气藏, 2008, 20(2): 6-15.
Liu Shugen, Huang Wenming, Zhang Changjun, et al. Research status of dolomite genesis and its problems in Sichuan Basin [J]. Lithologic Reservoirs, 2008, 20(2): 6-15.
- [18] 罗志立. 峨眉地裂运动和四川盆地天然气勘探实践[J]. 新疆石油地质, 2009, 30(4): 419-424.
Luo Zhili. Emei taphrogenesis and natural gas prospecting practices in Sichuan Basin [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2009, 30(4): 419-424.
- [19] Seewald J S. Organic inorganic interaction in petroleum producing sedimentary basins [J]. Nature, 2003, 426(6964): 327-333.
- [20] Krouse H R, Vial C A, Eliuk L S, et al. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulfate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs [J]. Nature, 1988, 333(6172): 415-419.
- [21] Orr W L. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation: Study of Big Horn Basin Palaeozoic oils [J]. AAPG Bulletin, 1974, 58(11): 2295-2318.
- [22] 李国玉. 世界石油地质[M]. 北京: 石油工业出版社, 2003. 409.
Li Guoyu. Petroleum geology of the world [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2003. 409.
- [23] 张建勇, 刘文汇, 腾格尔, 等. TSR模拟实验装置的材料选择[J]. 石油实验地质, 2010, 32(4): 102-106.
Zhang Jianyong, Liu Wenhui, Tengger, et al. Material selection of TSR simulation experiment instruments [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2010, 32(4): 102-106.
- [24] 杨永强, 翟裕生, 侯玉树, 等. 沉积岩型铅锌矿床的成矿系统研究[J]. 地学前缘, 2006, 13(3): 200-205.
Yang Yongqiang, Zhai Yusheng, Hou Yushu, et al. Study of metallogenic systems of sediment-hosted lead and zinc deposits [J]. Earth Science Frontiers, 2006, 13(3): 200-205.
- [25] 王兰生, 陈盛吉, 杨家静, 等. 川东石炭系碳酸盐岩气藏地球化学特征[J]. 海相油气地质, 2000, 5(1-2): 133-144.

- Wang Lansheng, Chen Shengji, Yang Jiaping, et al. Geochemical characteristics of gas pools in Carboniferous carbonate formation, eastern Sichuan Basin, China [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2000, 5(F2): 133-144.
- [26] 沈平, 徐人芬, 党录瑞, 等. 中国海相油气田勘探实例之十一: 四川盆地五百梯石炭系气田的勘探与发现[J]. *海相油气地质*, 2009, 14(2): 71-78.
- Shen Ping, Xu Renfen, Dang Lurui, et al. Cases of discovery and exploration of marine fields in China (Part 11): Wubaiti Carboniferous Gas Field in Sichuan Basin [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2009, 14(2): 71-78.
- [27] 梁大川, 崔茂荣, 黄进军. 川东地区二迭系梁山组地层井壁不稳定机理及对策[J]. *钻采工艺*, 2001, 24(1): 16-18.
- Liang Dachuan, Cui Maorong, Huang Jinjun. The borehole instability mechanism and countermeasure to Permian Liangshan formation in east of Sichuan [J]. *Drilling & Production Technology*, 2001, 24(1): 16-18.
- [28] 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. Distribution, classification and origin of natural gas with hydrogen sulphide in China [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1985, 3(4): 109-120.
- [29] 吴世祥, 马永生, 金之钧, 等. 米仓山前陆盆地东段构造演化模式与油气聚集[J]. *石油勘探与开发*, 2006, 33(1): 14-21.
- Wu Shixiang, Ma Yongsheng, Jin Zhijun, et al. Tectonic evolution and oil and gas accumulation in the east Micangshan foreland Basin, Sichuan [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2006, 33(1): 14-21.
- [30] 武丽, 董宁, 朱生旺. 川东北通南巴构造带飞仙关组鲕滩储层预测[J]. *石油物探*, 2009, 48(3): 277-284.
- Wu Li, Dong Ning, Zhu Shengwang. The oolite beach reservoir prediction at Feixianguan Formation in Tongnanba structural belt, northeast Sichuan Province [J]. *Geophysical Prospecting for Petroleum*, 2009, 48(3): 277-284.

第一作者简介: 刘文汇(1957-), 男, 甘肃靖远人, 博士, 中国石化石油勘探开发研究院教授级高级工程师, 主要从事油气地质及地球化学研究。地址: 江苏省无锡市惠钱路 210 号, 中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 邮政编码: 214151。E-mail: whliu@pepris.com

联系作者: 腾格尔。地址: 江苏省无锡市惠钱路 210 号, 中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 邮政编码: 214151。E-mail: tenger@pepris.com

收稿日期: 2010-04-11 修回日期: 2010-07-05

(编辑 王大锐 绘图 李秀贤)

《石油勘探与开发》2010 年第 6 期部分文章预告

- 中国页岩气地质特征与资源前景 邹才能, 董大忠, 王社教, 等
- 辽西凹陷锦州 251 大型轻质油田特征与形成机制 徐长贵, 周心怀, 邓津辉, 等
- 四川盆地上二叠统海槽相大隆组优质烃源岩 夏茂龙, 文龙, 王一刚, 等
- 库车前陆盆地构造压实作用及其对储集层的影响 李军, 张超谟, 李进福, 等
- 鄂尔多斯盆地南部奥陶系沥青及古油藏生气潜力 张春林, 孙粉锦, 刘锐娥, 等
- 川中地区须家河组绿泥石对储集层物性的影响 谢武仁, 杨威, 赵杏媛, 等
- 淡水钻井液侵入低幅度低电阻率油层评价方法 李长喜, 石玉江, 周灿灿, 等
- 核磁共振增强扩散方法在储集层流体识别中的应用 刘忠华, 李霞, 赵文智, 等
- 数字化精细油藏描述程序方法探讨 贾爱林, 程立华
- 胜利油田深薄层超稠油多元复合开采技术 陶磊, 李兆敏, 毕义泉, 等
- 基于差分脉码调制的随钻测量数据压缩编码算法 张煜, 裘正定, 熊轲, 等
- 国际石油合同财税条款评价方法 罗东坤, 闫娜
- “动态物源”控砂模式 赖维成, 宋章强, 周心怀, 等