中国科学: 地球科学 2024 年 第 54 卷 第 10 期: 3219 ~ 3236
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

化学及碳、硫同位素组成约束川东地区上石炭统-下三叠统天然气成因

蔡春芳[1,2,4*], Ilya KUTUZOV[3], 梅文华[2,4], 王道伟[5], 罗冰[6], 黄士鹏[7], 何冰[6], Alon AMRANI[3]

1. 中国石油大学油气资源和工程国家重点实验室, 北京 102249;
2. 中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化与环境演变全国重点实验室, 北京 100029;
3. Institute of Earth Sciences, The Hebrew University, Jerusalem 91904, Israel;
4. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049;
5 榆林学院, 榆林 719000;
6. 中国石油西南油气田公司, 成都 610051;
7. 中国石油天然气股份有限公司石油勘探开发研究, 北京 100083
* 通讯作者, E-mail: cai_cf@mail.iggcas.ac.cn

收稿日期: 2024-02-21; 收修改稿日期: 2024-06-11; 接受日期: 2024-06-24; 网络版发表日期: 2024-09-04
国家自然科学基金项目(41961144023)和以色列科学基金会项目(3195/19)资助

摘要 以甲烷为主的天然气是最清洁的能源资源之一, 但是目前还没直接的方法用以确定其烃源岩. 为此, 本研究分析了川东地区天然气地球化学和地震资料, 确定热化学硫酸盐还原(TSR)等次生过程对天然气的改造作用, 并探讨了天然气的来源. 研究结果表明, 第一类天然气分布于开江-梁平地区周围上二叠统-下三叠统(P_3ch-T_1f), 其挥发性有机硫化合物(VOSCs)$\delta^{34}S$值与伴生H_2S相近, 可能经历了以甲烷为主的TSR作用; 随着TSR程度的增强, 甲烷$\delta^{13}C_1$值发生正偏移. 第二类来自川东地区的下石炭统-中二叠统(C_2h-P_2q)以及南部地区的天然气, 未受到明显的TSR影响, 天然气中某些VOSCs与干酪根之间的$\delta^{34}S$值相似, 可能来自下志留统和中二叠统的烃源岩. 本研究提出VOSCs的$\delta^{34}S$值可作为非TSR改造天然气与烃源岩直接对比的指标. 天然气和烃源岩地球化学数据与地震数据相结合, 可以作为一种有效勘探天然气藏的方法.

关键词 硫同位素, 可挥发性有机硫化合物, 热化学硫酸盐还原, 四川盆地, 气-源岩对比

1 引言

天然气是最清洁的能源之一, 特别是以甲烷为主的气体C:H摩尔比为1:4, 确定其源岩对勘探至关重要. 天然气包括生物气和热成因气, 前者形成于低温(<80℃)或镜质体反射率*Ro*<0.5%条件下微生物降解作用; 后者是在*Ro*为0.6%~3.0%的条件下通过有机质或干酪根的热裂解生成. 原油伴生气产生于有机质热成熟阶段, 而湿气和干气则来自过成熟阶段. 天然气分子和碳同位素组成受有机质类型、$\delta^{13}C$值及有机质成

中文引用格式: 蔡春芳, Kutuzov I, 梅文华, 王道伟, 罗冰, 黄士鹏, 何冰, Amrani A. 2024. 化学及碳、硫同位素组成约束川东地区上石炭统-下三叠统天然气成因. 中国科学: 地球科学, 54(10): 3219–3236, doi: 10.1360/N072024-0060
英文引用格式: Cai C, Kutuzov I, Mei W, Wang D, Luo B, Huang S, He B, Amrani A. 2024. Chemical, carbon and sulfur isotopic compositions constrain the origin of Upper Carboniferous-Lower Triassic gases in eastern Sichuan Basin, SW China. Science China Earth Sciences, 67(10): 3169–3185, https://doi.org/10.1007/s11430-024-1368-0

© 2024 《中国科学》杂志社

熟度的控制, 因此通常用于反映其成因(Schoell, 1980; James, 1983; Galimov, 1988; Behar等, 1991; Berner和Faber, 1996). 生物气可以通过$C_1/(C_2+C_3)$比值和甲烷$\delta^{13}C_1$图版与非生物气区分开来, $\ln(C_1/C_2)$、$\ln(C_2/C_3)$、$\delta^{13}C_2$-$\delta^{13}C_1$和$\delta^{13}C_3$-$\delta^{13}C_2$之间的关系用于区分干酪根初次裂解气和原油二次裂解气(Behar等, 1991; Whiticar, 1994; Prinzhofer等, 2000), 但没有直接确定天然气烃源岩的指标参数.

油气藏中天然气通常含有挥发性有机硫化合物(VOSCs), 如硫醇、硫化物和噻吩相关, 其浓度较低, 介于0.1ppm至几十ppm之间(1ppm=1μg/g). 某些气藏中可含高浓度(体积超过20%)的H_2S. H_2S有毒且具有强腐蚀性, 因此, 如果能够在钻探油气藏前预测H_2S的分布, 就能事先采用抗腐蚀材料等预防措施. VOSCs和H_2S可以通过细菌硫酸盐还原(BSR)、热化学硫酸盐还原(TSR)或有机质(如干酪根和原油)的热裂解(TCA)生成(Cai等, 2003; Amrani等, 2019; Xiao等, 2021; Souza等, 2022; Kutuzov等, 2023b). BSR和TSR分别是在<102℃和>120℃的条件下烃类与溶解硫酸盐之间的生物和非生物氧化还原反应, 生成H_2S、CO_2和有机硫化合物(Orr, 1974; Krouse等, 1988; Elsgaard等, 1994; Cai等, 2009b, 2016). 高硫干酪根热裂解生成的气体富含硫醇、硫化物和噻吩, 而BSR改造的气体主要由硫醇组成, 硫化物和噻吩较低(Xiao等, 2021). Cai等(2003)提出四川盆地三叠系天然气中硫醇形成于TSR产生的H_2S与烃类之间的反应, 得到了模拟实验结果的支持(Meshoulam和Amrani, 2017; Amrani等, 2019). 在TSR过程中, 热不稳定的硫醇、四氢噻吩和硫化物会发生快速分解和生成作用(Amrani等, 2008; Cai等, 2022).

一般认为, 在石油储层中所发生的TSR过程中, 水溶硫酸盐反应物来自硬石膏溶解作用, 其溶解速率低于硫酸盐被还原的速率, 于是, 所有硫酸盐都会被还原, 因此在TSR过程中不会出现明显的硫同位素分馏效应. 但在BSR过程中会发生较大的分馏作用(Orr, 1974; Machel等, 1995; Bildstein等, 2001). 封闭体系干酪根热解实验模拟和沉积盆地中自然生成的含硫化合物, 包括挥发性有机硫化合物(VOSCs), 其硫同位素组成与母源干酪根相似, 差值<2‰~5‰. 因此硫同位素组成($\delta^{34}S$)可以用于油(或气)和潜在烃源岩之间的对比研究(Idiz等, 1990; Orr, 1986; Amrani等, 2005, 2019; Cai等, 2009b, 2015, 2017b; Rosenberg等, 2017; Greenwood等, 2018; Kutuzov等, 2023b).

在TSR过程中, 不稳定的VOSCs(如硫醇)将迅速改变其$\delta^{34}S$值, $\delta^{34}S$值逐渐趋向于储层中的硬石膏. 鄂尔多斯盆地和阿尔伯塔盆地实例研究以及实验模拟均显示, VOSCs与TSR生成的H_2S达到了同位素平衡(EIE)(Amrani等, 2019; Kutuzov等, 2021, 2023a, 2023b).

因此, H_2S、CO_2及其他无机和有机硫化合物的浓度和同位素组成被用于区分TSR、BSR和TCA, 确定有机物性质及其来源(Worden和Smalley, 1996; Gvirtzman等, 2015; Cai等, 2016, 2022; Meshoulam等, 2016; Kutuzov等, 2023b). 迄今为止, 仅在鄂尔多斯盆地应用VOSCs中噻吩的硫同位素组成进行气-源对比研究, 主要依据包括: (1) 实验室模拟实验显示噻吩的$\delta^{34}S$值来源于母体干酪根的热裂解, 并与母体干酪根的$\delta^{34}S$值一致; (2) 阿尔伯塔和鄂尔多斯盆地气体中噻吩的硫同位素组成未与伴生的TSR生成的H_2S达到硫同位素平衡. 然而, 在这两个案例中, 气体受到TSR的强烈改变. 比如, 在鄂尔多斯盆地奥陶系气样中, 除了四个硫化物数据异常外, 所有其他VOSCs的$\delta^{34}S$值介于+28‰和+34‰之间(Kutuzov等, 2023a), 接近于奥陶系硬石膏(+25.8‰~+28.0‰, 平均值为+27.5‰, n=8)(Cai等, 2005)和同期海水硫酸盐(Claypool等, 1980). 因此, 目前尚不清楚, 未与伴生H_2S达到硫同位素平衡的噻吩, 是否完全来源于烃源岩干酪根? 或者, 噻吩是烃源岩来源的噻吩与TSR生成的噻吩混合产物. 此外, 仅仅测试了一件奥陶系烃源岩样品用于与天然气进行对比, 结果显示接近于同期海水$\delta^{34}S$值. 但是, 大量的研究显示, 烃源岩干酪根$\delta^{34}S$值通常比同期海水轻5‰~15‰(Cai等, 2009a, 2009b; Amrani, 2014). 于是, 需要测试提供更多烃源岩数据, 才能对鄂尔多斯盆地奥陶系天然气与烃源岩进行有效的对比研究. 尽管研究人员测试了阿尔伯塔盆地的VOSCs的$\delta^{34}S$值, 但由于缺乏其源岩干酪根的$\delta^{34}S$值, 未进行气-源对比研究.

川东地区上二叠统-下三叠统的天然气被认为受到TSR的影响, 导致$\delta^{13}C_1$发生显著正偏移(Cai等, 2003, 2004, 2013; Liu等, 2013; Li等, 2019). Hu等(2014)基于干酪根、固体沥青和乙烷的碳同位素提出, 开江-梁平地区上二叠统龙潭组(P_3l)煤是主要源岩. Cai等(2017a, 2017b)根据有限的干酪根硫同位素组成和固体沥青及烃源岩生物标志物, 认为P_3l泥岩含有Ⅱ型干酪根, 是主要的气源岩. 最近, 在中二叠统栖霞组(P_2q)和茅口

组(P_2m)发现大量天然气，估算资源量约为$14,700\times10^8m^3$，探明储量为$810\times10^8m^3$(汪泽成等, 2018). 根据母岩干酪根、乙烷$\delta^{13}C$值相似性和石油充注史分析，推断这些气体来自下志留统烃源岩，并有少量中二叠统烃源岩的贡献(Li等, 2021; Huang等, 2023). 根据干酪根$\delta^{13}C$值比产生的甲烷重约3‰这一经验关系，川东地区涪陵区茅口组第一段产生的气体被认为来自中二叠统烃源岩(胡东风等, 2020).

在本研究中，我们分析了川东地区气体的化学成分、VOSCs的$\delta^{34}S$值以及烷烃的$\delta^{13}C$和δ^2H值. 旨在: (1) 使用气体酸化指数、VOSCs成分及其$\delta^{34}S$值区分TSR改变的气体和非TSR气体; (2) 开发一种直接利用硫同位素指标进行气源对比的方法，结合烷烃的$\delta^{13}C$和δ^2H值，来确定遭受非TSR或弱TSR改造天然气的源岩.

2 地质背景

2.1 地层和构造

四川盆地位于中国西南部(图1)，是中国现今最大的天然气分布区，天然气产层包括侏罗系、三叠系、二叠系、石炭系、志留系、寒武系和震旦系(Cai等, 2003; Hu等, 2020; Liu等, 2021). 四川盆地东部位于扬子板块北缘，呈东北走向带状分布(图1a). 该地区属于川东高陡构造带, 邻近大巴山前陆冲断带(He等, 2011). 从晚寒武世-中二叠世，川东北地区主要为浅海碳酸盐岩和黑色页岩沉积(Cai等, 2003). 中二叠世末期东吴造山运动导致扬子地台抬升和侵蚀. 晚二叠世期间, 研究区发生海侵，形成开江-梁平海槽. 此海侵导致发育斜坡过渡相和边缘礁相，为天然气的聚集提供了有利条件(He等, 2011). 中三叠世-晚三叠世期间印支造山运动导致四川盆地发生抬升和暴露，海水从盆地退去. 此后，沉积了2000~5000m厚的上三叠统-白垩系淡水湖泊-冲积相碎屑岩，并局部发育煤层(图1b). 在晚白垩世至始新世期间的燕山和喜马拉雅造山运动，导致从北向南和从东向西的强烈挤压作用，形成了现今众多逆断层和背斜.

2.2 烃源岩与生烃史

四川盆地二叠系-下三叠统气藏潜在的源岩，包括

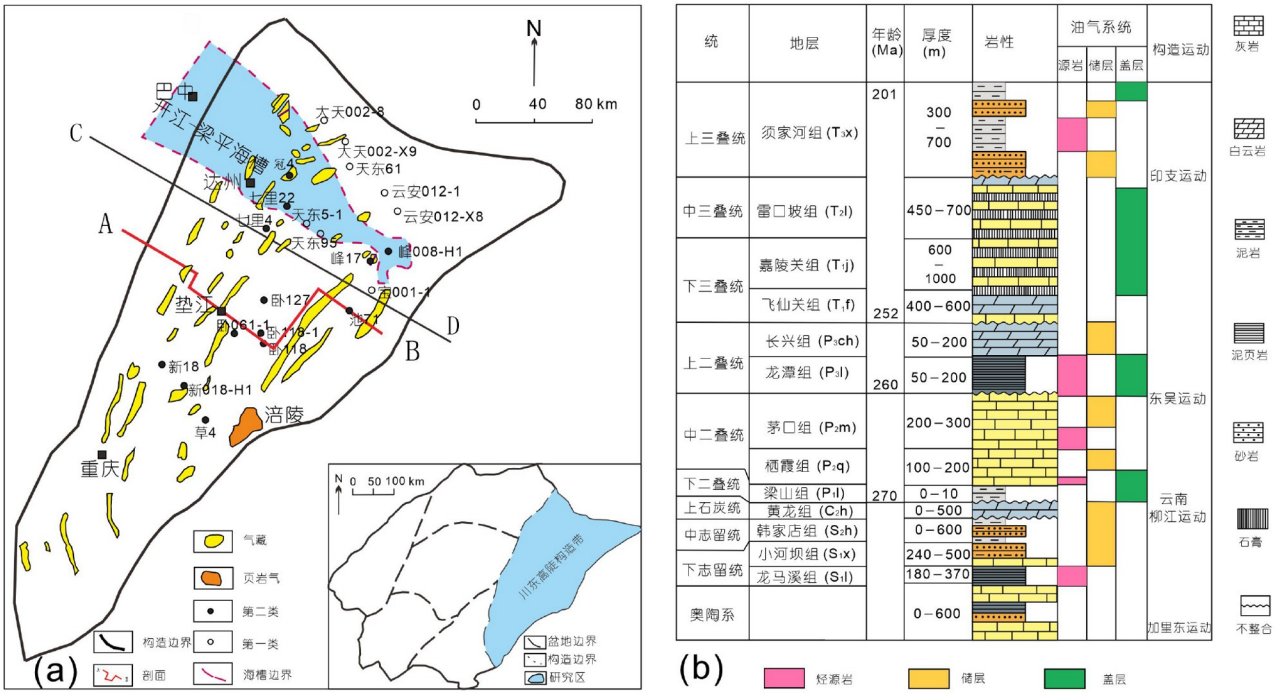


图 1　四川盆地东部天然气藏分布和取样井位置示意图

(a) 四川盆地地质图; (b) 地层综合柱状图显示源岩、储层和盖层分布(改自Huang等, 2023). AB线为图11 中的地震测线; 本文以CD线为界划分了川东南部和北部

下志留统龙马溪组(S_1l)泥岩和页岩、中二叠统栖霞组(P_2q)和茅口组(P_2m)、上二叠统龙潭组(P_3l)和上二叠统大隆组(P_3d). 大隆组与长兴组(P_3ch)白云岩是等时的(图1b). S_1l源岩为40~80m厚黑色页岩和深灰色泥岩, 总有机碳(TOC)含量超过2.0wt.%, 显示Ⅰ型至Ⅱ型干酪根. 基于固体沥青反射率(Rb)计算, 显示平均等效镜质体反射率($Ro_{eq.}$)约为2.6%(Cai等, 2017b).

P_2m和P_2q烃源岩是含有Ⅱ型-Ⅰ型干酪根的泥质灰岩, 具有2.1%~2.7%的镜质体反射率($Ro_{eq.}$), 其厚度分别为30~220m和10~70m, 且总有机碳(TOC)含量分别为0.2%~3.0%(平均0.86%)和0.5%~2.0%(黄士鹏等, 2016; 胡东风等, 2020). P_3l烃源岩包括一种海相-陆相过渡偏腐殖型煤层和泥岩, 另一种则为局限深水陆架相的富腐泥型泥岩, 分布于四川盆地北部巴中-达州凹陷内(Cai等, 2017a). 腐泥型泥质烃源岩总有机碳含量介于0.64%~10.8%, 平均为2.06%, 厚度介于40~140m (Cai等, 2017b).

基于川东北的埋藏-热史重建结果(图2; Li等, 2021), 志留系下部烃源岩分别在晚二叠世-早三叠世和晚三叠世-侏罗纪达到生成油气高峰; 而中二叠统烃源岩则在侏罗纪-早白垩世达到生气高峰.

3 样品和方法

共采集了19件川东地区石炭系、二叠系和三叠系储层气样(图1a), 包括4件来自飞仙关组(T_1f), 8件来自长兴组(P_3ch), 3件来自茅口组(P_2m), 1件来自栖霞组(P_2q)和3件来自上石炭统(C_2h). 在井口通过天然气冲洗管线和气瓶后, 把天然气分别连通到1.5L含聚四氟乙烯内衬的不锈钢气瓶和75mL经钝化的Swagelok气瓶中. 气样采集后, 将每个气瓶浸入水中进行泄漏测试. 不锈钢气瓶中的样品被运输到中国科学院西北生态环境资源研究院(中国西北部兰州市)进行化学成分及碳、氢同位素组成的分析. 其他在Swagelok钝化气瓶(Sulfinert®)中的气样被运输到以色列耶路撒冷希伯来大学进行VOSCs浓度及其$\delta^{34}S$值的分析.

3.1 天然气的化学组成

气样组成进行了两次分析, 第一次是在兰州市中国科学院西北生态环境资源研究院(NIEER)油气研究中心, 通过同位素质谱仪和气相色谱仪(Cao等, 2016)联机进行分析. 单个烃类气体成分(C_1~C_5)通过配备火焰离子化检测器和毛细管柱(PLOT Al_2O_3

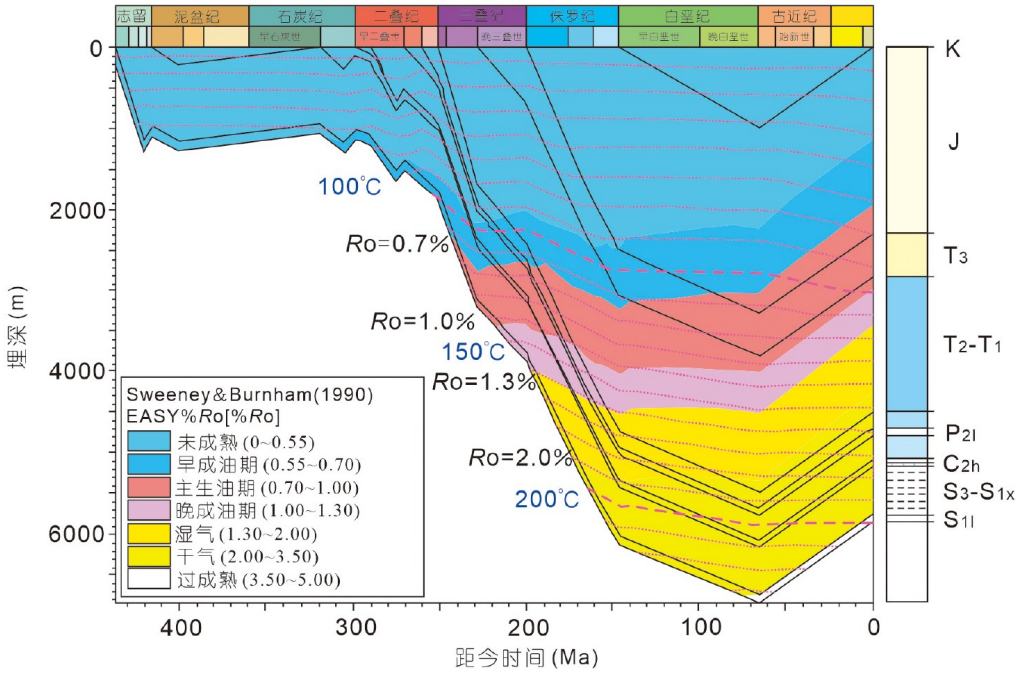


图 2 川东地区埋藏和热演化历史重建

改自Li等(2021)

50m×0.53mm)的安捷伦6890N气相色谱仪进行分析. 气相色谱仪的炉温从30℃(10min)开始, 以10℃/min的速率升至180℃, 然后保持在该温度20~30min. 非烃类气体通过Finnigan MAT-271质谱仪(Reber和Cordes, 1995)确定. 操作条件为: 离子源, 95℃; 发射电流, 40μA; 电子能量, 86eV; 质量扫描范围, 1~70amu; 注射体积, 1mL. 从标准气体获得的校准曲线计算每种成分的浓度. 质谱仪的非烃成分数据和气相色谱仪的烃类气体成分(C_1~C_5)数据归一化后得到最终的全成分数据结果. 在样品中, 有14个样品在一年半后在希伯来大学重新进行了第二次分析, 结果显示, 除了天东5-1气样外, 其他气样的测试结果相似(网络版附表S1和S2, http://earthcn.scichina.com). 天东5-1气样在第一次分析中显示含有一些H_2S, 但在第二次并没有检测到H_2S. 考虑到该样品中没有检测到VOSCs, 因此预计H_2S较低或缺乏, 因此本文使用第二次分析的结果. 气相色谱仪(GC; 安捷伦7890B)配备了硫化物管线和进样口、三个气动哈氏合金阀、四个1/8镍填充柱和一个设计用于酸性气体分析的热导检测器(TCD), 用于确定烃类和非烃类气体(N_2、CO_2和H_2S)的成分和浓度. 气相色谱仪的炉温设定为保持在90℃温度25min, 同时样品通过预设程序在不同的柱间切换. 气相色谱仪使用认证的标准气体混合物(G3440-85017; 安捷伦科技, 特拉华州, 美国)进行校准, 该混合物包含天然气储层中常见的C_1-C_5烃类和非烃类气体(CO_2、N_2、He). H_2S的定量分析是采用Kutuzov等(2023b)的方法, 即对照实验室使用地中海天然气(99%甲烷, 无VOSC)自制的H_2S标准混合物(1.1%和12.9%)进行. 考虑到丙烷到戊烷化合物仅在中科院西北生态环境资源研究院分析中检测到, 因此本研究利用该分析结果及其碳同位素组成(附表S1和S2).

3.2　烷烃碳和氢同位素值

使用Thermo Finnigan Delta V Advantage质谱与Trace1310气相色谱联用仪来测定烷烃的稳定碳和氢同位素比值. 测试碳同位素的气相色谱条件如下: HP-PLOT-Q色谱柱(30m×0.53mm×40μm); 氦气载气流速为3mL/min, 柱箱温度从50℃(3min)开始, 然后以15℃/min的速度增加到200℃, 保持20min. 测试氢同位素的气相色谱条件如下: HP-Al_2O_3/KCl色谱柱(50m×0.53mm×10μm), 氦气载气流速为3.0mL/min, 柱箱温度从45℃开始(3min), 然后以15℃/min的速率升至200℃, 并保持20min. 所有样品均以分流模式进样, 分流比为6, 进样器温度为200℃.

3.3　VOSC组成和硫同位素值

使用Said-Ahmad等(2017)和Kutuzov等(2023a)报道的方法, 对共14个样品进行了VOSCs浓度和同位素组成进行了分析. 简而言之, 该系统采用了带钝化管(Sulfinert®)的改进型气相色谱仪(GC 7890, 安捷伦科技公司, 美国加利福尼亚州), 并与TCD或Neptune Plus^{TM} MC-ICPMS (Thermo Scientific, 德国)相结合. GC仪器配备了一个加热(70℃)六路气体入口系统(Valco Instrument Co, 美国德克萨斯州), 用于引入气态化合物. 与气相色谱柱相连的Deans Switch(安捷伦科技, 美国加利福尼亚州)可对选定的峰值(H_2S和COS)切割, 以便分析VOSCs的低于ppm级别和百分之百的H_2S. 氦气用作载气, 用于将GC柱上的样品从GC通过融合硅酸柱(DB-Sulfur SCD柱, 60m×0.32mm×4.2μm, 甲基灭活, 安捷伦科技公司)通过加热传输线(约200℃)转移到TCD或MC-ICPMS中. 利用实验室制造的带有一个六通阀SF6注射器(Amrani等, 2009), 在每次样品分析开始和结束时通过氦气载体注入SF6气体, 用于校准. 每个气体样品至少进行两次测量, 精度和准确性通常都<0.5‰, 但有一次达到1.1‰. H_2S的$\delta^{34}S$值测试方法如下: 采用Giesemann等(1994)和Shawar等(2020)的方法, 将气体通入$AgNO_3$溶液(5%)来沉淀Ag_2S, 然后使用Flash EA 1112系列元素分析仪(Thermo Finnigan, 德国)与Delta Plus质谱仪(Thermo Finnigan, 德国)连机, 通过连续流动法来加以测量. H_2S的$\delta^{34}S$值是2次以上重复分析的平均值(n≥2), 精度小于0.3‰. $\delta^{34}S$值使用了国际标准NBS-127、IAEA-S-1和IAEA-SO-6的校准曲线.

4　结果

4.1　化学组成及$\delta^{13}C$和$\delta^{2}H$值

所分析的气体甲烷含量范围为88.9%~99.1%, 干燥系数(C_1/C_{1-5})为0.948~0.999, H_2S和CO_2含量分别为0%~4.9%和0%~2.6%, 气体酸性指数GSI, 即100×(H_2S+CO_2)/(H_2S+CO_2+C_{1-5})为0~5.5(表1). 产自长兴组(P_3ch)和飞仙关组(T_1f)天然气可检测到H_2S或GSI>0.9. 这些

表 1　四川盆地东北部天然气样品的化学组成及其一些比值[a)]

类别	井位	地层	nC_1	nC_2	nC_3	iC_4	nC_4	CO_2	N_2	H_2S	C_1/C_{1-5}	GSI (%)	TSR改造与否
1	天东95	T_1f	96.91	0.49	0.04	0.00	0.00	0.03	2.20	0.00	0.995	0.028	非TSR
1	天东5-1	T_1f	96.80	0.20	0.02	0.00	0.00	2.60	0.40	0.00	0.998	2.680	非TSR
1	大天002-8	P_3ch	97.34	0.22	0.01	0.00	0.00	0.04	2.05	0.00	0.998	0.038	非TSR
1	大天002-X9	P_3ch	88.89	0.13	0.00	0.00	0.00	0.05	6.59	2.81	0.999	3.216	TSR
1	天东61	P_3ch	95.07	0.36	0.03	0.00	0.00	0.05	2.93	0.93	0.996	1.031	TSR
1	宝001-1	P_3ch	94.81	0.14	0.00	0.00	0.00	0.09	2.45	2.21	0.999	2.415	TSR
1	云安012-1	P_3ch	92.55	0.08	0.00	0.00	0.00	0.17	2.24	4.90	0.999	5.479	TSR
1	云安012-X8	P_3ch	93.09	0.09	0.00	0.00	0.00	0.25	3.88	2.26	0.999	2.700	TSR
2	新018-H1	T_1f	98.81	0.42	0.07	0.01	0.01	0.01	0.61	0.00	0.995	0.006	非TSR
2	卧061-1	P_3ch	94.27	3.56	1.03	0.37	0.19	0.08	0.00	0.00	0.948	0.086	非TSR
2	卧118-1	P_3ch	97.66	0.42	0.05	0.01	0.01	0.01	1.45	0.00	0.995	0.000	非TSR
2	卧118	P_2m	99.13	0.29	0.02	0.00	0.00	0.01	0.46	0.00	0.997	0.009	非TSR
2	冠4	P_2m	94.75	0.30	0.01	0.00	0.00	0.00	3.83	0.00	0.997	0.007	非TSR
2	七里22	P_2m	97.27	0.18	0.01	0.00	0.00	0.00	1.37	0.75	0.998	0.768	TSR
2	七里24	C_2h	98.61	0.20	0.01	0.00	0.00	0.06	1.03	0.00	0.998	0.061	非TSR
2	峰008-H1	C_2h	99.08	0.45	0.02	0.00	0.00	0.01	0.35	0.00	0.995	0.011	非TSR
2	峰17	C_2h	98. 10	0.37	0.03	0.00	0.00	0.01	1.38	0.00	0.996	0.010	非TSR
2	草4	T_1f	98.58	0.77	0.19	0.04	0.05	0.02	0.16	0.00	0.989	0.018	非TSR
2	卧127	P_2q	94.67	0.21	0.01	0.00	0.00	0.08	3.73	0.44	0.998	0.554	TSR

a) $GSI=100\times(H_2S+CO_2)/(H_2S+CO_2+C_{1-5})$

气体可以分为两类: 第一类气体是来自开江-梁平海槽周围和北部的长兴组(P_3ch)和飞仙关组(T_1f), 第二类是来自川东上石炭统黄龙组(C_2h)和茅口组(P_2m)和开江-梁平海槽南部P_3ch-T_1f. 很明显, 第一类气体显示了GSI和C_1/C_{1-5}比值之间具有正相关关系, 相关系数R^2为0.57 (图3a).

这些气体的甲烷$\delta^{13}C_1$和δ^2H_1值变化大, 范围分别为−34.2‰~−30.0‰和−137.8‰~−123.6‰(图4a; 表2). 乙烷的$\delta^{13}C_2$值介于−37.0‰~−22.7‰(n=19), 丙烷的$\delta^{13}C_3$值介于−38.7‰~−19.0‰(n=13), 二氧化碳$\delta^{13}C_{CO2}$值介于−5.5‰~+0.7‰(n=15). T_1f气体$\delta^{13}C_2$值介于−36.8‰~−31.7‰, P_3ch气体的$\delta^{13}C_2$值介于−37.0‰~−22.7‰, P_2m和P_2q气体的$\delta^{13}C_2$值介于−35.6‰~−22.7‰, C_2h气体的$\delta^{13}C_2$值介于−36.8‰~−35.2‰. 第一类气体显示了$\delta^{13}C_1$与GSI(图3b)和$\delta^{13}C_2$(图4b)之间的正相关关系, 相关系数R^2为0.47, 但所有气体和第二类气体的这些参数之间没有相关关系. T_1f气体$\delta^{13}C_3$值介于−38.7‰~−23.4‰, P_3ch气体$\delta^{13}C_3$值介于−35.8‰~−19.0‰, P_2m气体$\delta^{13}C_3$值为−29.4‰, 未获得C_2h气体的$\delta^{13}C_3$值. 两类气体$\delta^{13}C_2$和$\delta^{13}C_3$值之间都存在大致的正相关关系(图4c). 大多数气体样本, 即19件气样中16件显示甲烷和乙烷的碳同位素反转($\delta^{13}C_1\geqslant\delta^{13}C_2$), 但乙烷、丙烷和丁烷的碳同位素顺序正常, 13件中12件气体显示$\delta^{13}C_2\leqslant\delta^{13}C_3$, 10件中1件气体显示$\delta^{13}C_3<\delta^{13}C_4$ (图5).

第一类气样中云安012-1气体具有最高的TSR程度, $\delta^{13}C_1$值为−30.0‰, 也最高(图3b). 第二类气样不含H_2S或H_2S浓度较低, 但同样具有类似的高$\delta^{13}C_1$值; 而卧061-1样品中的$\delta^{13}C_2$负值最小, 为−22.7‰, 也未检测到H_2S.

4.2　可挥发性有机硫组成和H_2S及其硫同位素值

在所测试的14件气样中7件检测到VOSCs, 浓度介于1.7~135.8ppm(n=7; 表3). 所有样品都以硫醇为主(1.7~133.7ppm; 图6), 且硫醇中主要为MeSH (0.9~99.8ppm). 有机硫化物存在于除天东61外的所有

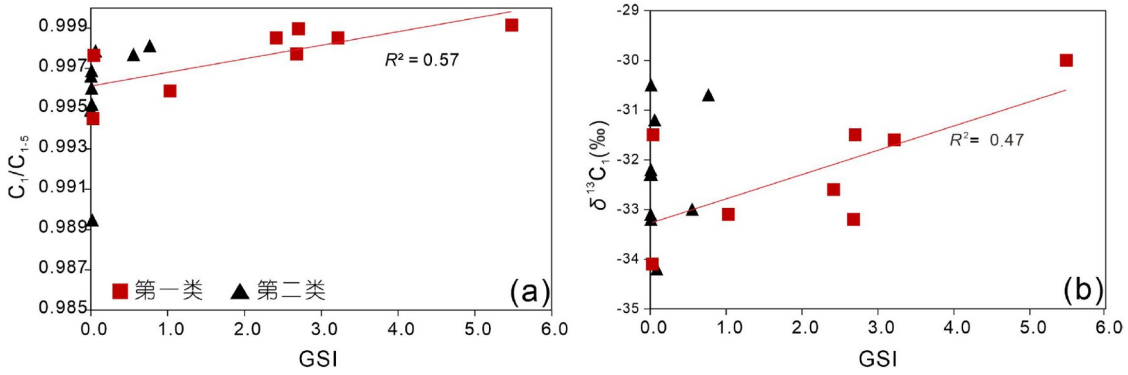


图 3　气体酸性指数GSI与(a)干燥系数($C_1/C_{1\text{-}5}$)和(b)甲烷$\delta^{13}C_1$的关系

图中显示第一类气体大致呈正相关关系, 但第二类气体没有此特征

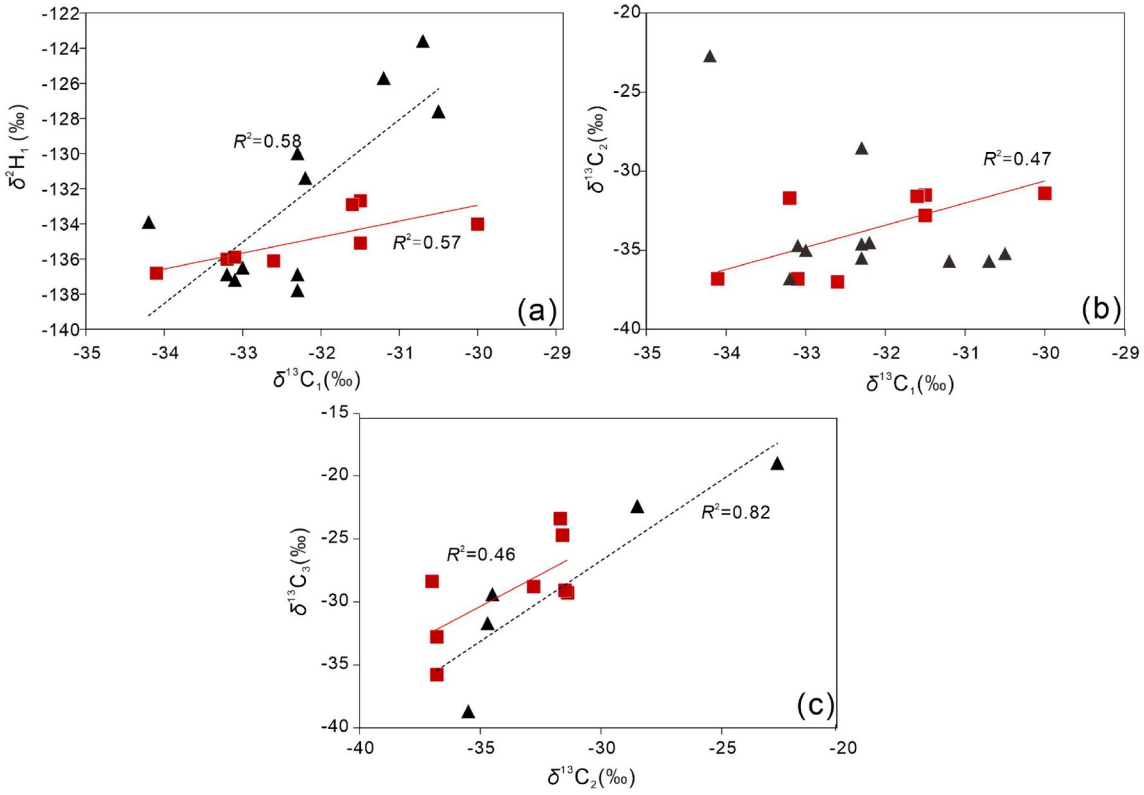


图 4　甲烷$\delta^{13}C_1$-δ^2H_1(a)、甲烷$\delta^{13}C_1$-乙烷$\delta^{13}C_2$(b)以及乙烷$\delta^{13}C_2$-丙烷$\delta^{13}C_3$(c)关系图

图中显示这两类气体的$\delta^{13}C_1$ 与δ^2H_1值以及$\delta^{13}C_2$ 与$\delta^{13}C_3$值之间大致呈正相关关系

样品中, 主要由二甲基硫化物(DMS)和二甲基二硫化物(DMDS)组成, 浓度为0.1~8.7ppm. 仅在样品云安012-1和大天002-X9中检测到噻吩, 浓度分别为0.1ppm和0.2ppm.

VOSCs单体$\delta^{34}S$值分析表明, 有五件样品VOSCs以$\delta^{34}S$值高于15.0‰为主. 来自天东61和卧118井的另外两件气样丙硫醇$\delta^{34}S$值为+17.0‰~+23.2‰, 甲硫醇和乙硫醇为+10.6‰~+14.7‰(图7), DMDS最轻值为+8.7‰, 未知含硫化合物的值为+8.8‰. 不同样品中最轻和最重硫醇之间的$\delta^{34}S$在0.0‰~+7.8‰变化. 除天东61外, 所有样品中都存在硫化物, 其同位素范围为+14.1‰~+25.0‰. 总的来说, 除了大天002-X9气样外,

表 2　天然气样品烷烃和二氧化碳的碳和氢同位素组成[a)]

类别	井位	地层	$\delta^{13}C$(‰)						$\delta^{2}H$(‰)
			CH_4	C_2H_6	C_3H_8	iC_4H_{10}	nC_4H_{10}	CO_2	CH_4
1	天东95	T_1f	−34.1	−36.8	−32.8	−29.6	−26.7	−0.6	−136.8
1	天东5-1	T_1f	−33.2	−31.7	−23.4	−20.1	−18.5	−5.5	−136.0
1	大天002-8	P_3ch	−31.5	−32.8	−28.8	–	–	−0.4	−132.7
1	大天002-X9	P_3ch	−31.6	−31.6	−24.7	–	−18.4	−2.4	−132.9
1	天东61	P_3ch	−33.1	−36.8	−35.8	–	−29.4	−3.1	−135.9
1	宝001-1	P_3ch	−32.6	−37.0	−28.4	–	−27.4	−2.1	−136.1
1	云安012-1	P_3ch	−30.0	−31.4	−29.3	–	–	−0.3	−134.0
1	云安012-X8	P_3ch	−31.5	−31.5	−29.1	–	–	0.5	−135.1
2	新018-H1	T_1f	−33.1	−34.7	−31.7	−29.3	−27.8	–	−137.2
2	卧061-1	P_3ch	−34.2	−22.7	−19.0	−18.5	−15.6	0.7	−133.9
2	卧118-1	P_3ch	−32.3	−28.5	−22.4	−18.5	−29.1	−0.3	−137.8
2	卧118	P_2m	−32.2	−34.5	−29.4	–	−26.5	−1.4	−131.4
2	冠4	P_2m	−32.3	−34.6	–	–	–	–	−130.0
2	七里22	P_2m	−30.7	−35.6	–	–	–	–	−123.6
2	七里24	C_2h	−31.2	−35.7	–	–	–	0.0	−125.7
2	峰008-H1	C_2h	−30.5	−35.2	–	–	–	0.7	−127.6
2	峰17	C_2h	−33.2	−36.8	–	–	–	−2.4	−136.9
2	草4	T_1f	−32.3	−35.5	−38.7	−26.5	−27.8	–	−136.9
2	卧127	P_2q	−33.0	−35.0	–	–	–	−1.0	−136.5

a)　–, 未检测到数据

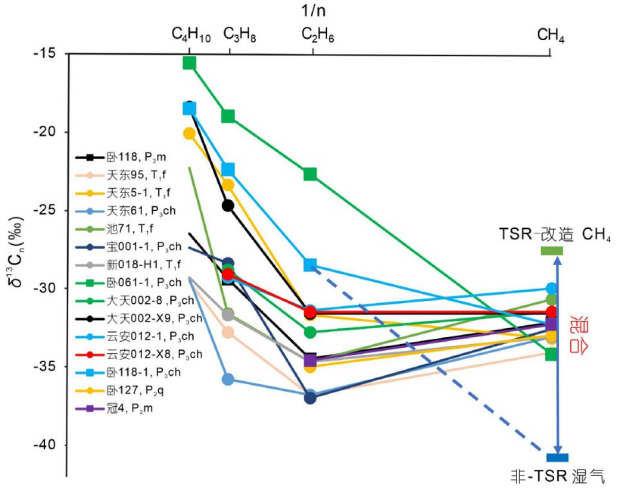


图 5　烷烃$\delta^{13}C_n$与1/n的关系图

图中显示，大多数气体的甲烷$\delta^{13}C_1$明显重于Chung等(1988)模型中干酪根裂解成因甲烷, 表明混合了富含^{13}C的甲烷

硫化物$\delta^{34}S$值要么比所有样品中的硫醇轻或重千分之几．大天002-X9气样只检测到CH_3SSH，其$\delta^{34}S$为+15.5‰，比2-丁基硫醇重3.0‰，但比同一气样中的所有其他硫醇都轻．不同样品中最轻和最重硫化物之间$\delta^{34}S$差值介于6.6‰~10.2‰．只有大天002-X9和云安012-1两个气样含有足够量的噻吩，可进行同位素分析，显示噻吩$\delta^{34}S$值分别为+20.0‰和+29.3‰．这些值是样品中所有VOSC中最重的．在这些气样中，四个H_2S的$\delta^{34}S$值变化范围介于+14.2‰~+23.6‰(表4)，且通常比伴生的硫醇轻4.0‰~5.6‰(n=3)，比伴生的噻吩轻5.8‰(n=2)．仅仅存在一个来自七里24井黄龙组例外气样，它们的H_2S和硫醇之间的差异小于1.7‰(图8)．相比之下，H_2S与硫化物的关系没有显示出明显的趋势，一些H_2S的$\delta^{34}S$值比某些硫化物轻，另外一些则比其他硫化物重．

5　讨论

5.1　判别H_2S来源

前期对四川盆地三叠系、二叠系和石炭系天然气

表 3　天然气样品中VOSCs浓度[a)]

含硫化合物	宝001-1		云安012-1		大天002-X9		天东61		卧118		卧127		七里24	
	浓度 (ppm)	Std(σ)	浓度 (ppm)	Std(σ)	浓度 (ppm)	Std(σ)	浓度 (ppm)	Std(σ)	浓度 (ppm)	Std(σ)	浓度 (ppm)	Std(σ)	浓度 (ppm)	Std(σ)
MeSH	99.8	–	30	8	6.4	–	0.9	–	1.3	–	43.7	–	6.4	–
EtSH	32.5	–	6.1	–	2.6	0.3	0.5	–	0.9	–	24.9	–	6.4	–
2-PrSH	1	0	0.4	0.2	0.3	0.1	0.2	–	0.0-	–	2.3	–	0.6	0.3
1-PrSH	0.3	0	0.9	–	1.3	0.2	0.1	–	0.2	–	0.5	–	0.7	0.4
2-BuSH	–	–	0.4	–	0.3	–	–	–	–	–	–	–	0	–
1-BuSH	–	–	0.5	0.3	1	0.3	–	–	–	–	–	–	0.1	–
1-PeSH	–	–	0.3	–	0.3	0.1	–	–	–	–	–	–	0	–
DMS	1.2	0.2	0.1	–	–	–	–	–	0.3	–	4.5	–	0	–
CS_2	0.3	–	<0.1	–	–	–	–	–	–	–	0.2	–	0	–
EMS	0.4	0	–	–	–	–	–	–	–	–	2.1	–	0	–
CH_3SSH	0.1	0	0.2	–	0.1	0	–	–	–	–	–	–	0	–
DMDS	–	–	–	–	–	–	–	–	0.2	–	1.6	0.5	0.1	–
DEDS	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.3	–	0.1	–
噻吩	–	–	0.1	–	0.2	–	–	–	–	–	–	–	—	–

a)　–, 未检测到数据;　Std为标准偏差, 1σ

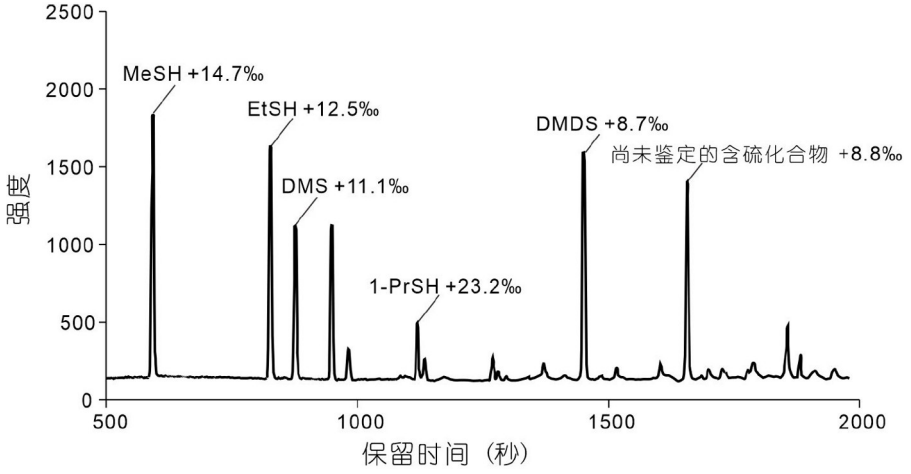


图 6　卧118气体中VOSC的气相色谱图及其各化合物的$\delta^{34}S$值

已经开展了很多研究, 这些研究主要集中在气体的来源、运移模式以及各种次生过程(Cai等, 2003; Huang等, 2023). 与H_2S的相互作用是影响天然气化学和同位素组成的关键次生过程(Cai等, 2003, 2013; Li等, 2019). 在油气藏中产生H_2S作用包括BSR、TSR和TCA. 现今在三叠系、二叠系和石炭系气藏中的天然气是在地质历史时期中烃源岩通过TCA生成的. TCA生成H_2S的能力完全取决于母质干酪根中是否存在不稳定的硫基团(Kutuzov等, 2023b), TCA生成H_2S的浓度取决于烃源岩干酪根的硫含量和裂解程度. 封闭系统中的实验研究表明, 如果相关黄铁矿不分解, TCA生成的H_2S的硫同位素组成接近母质干酪根(Amrani等, 2019; Meshoulam等, 2021). 然而, 由于这一成因的H_2S浓度低且易与铁反应、或者因溶解在地层水中而发生匮乏, 这种来源的H_2S在自然储层中很少被报道. 一个特例是, Cai等(2003)报道了在四川盆地中三叠统

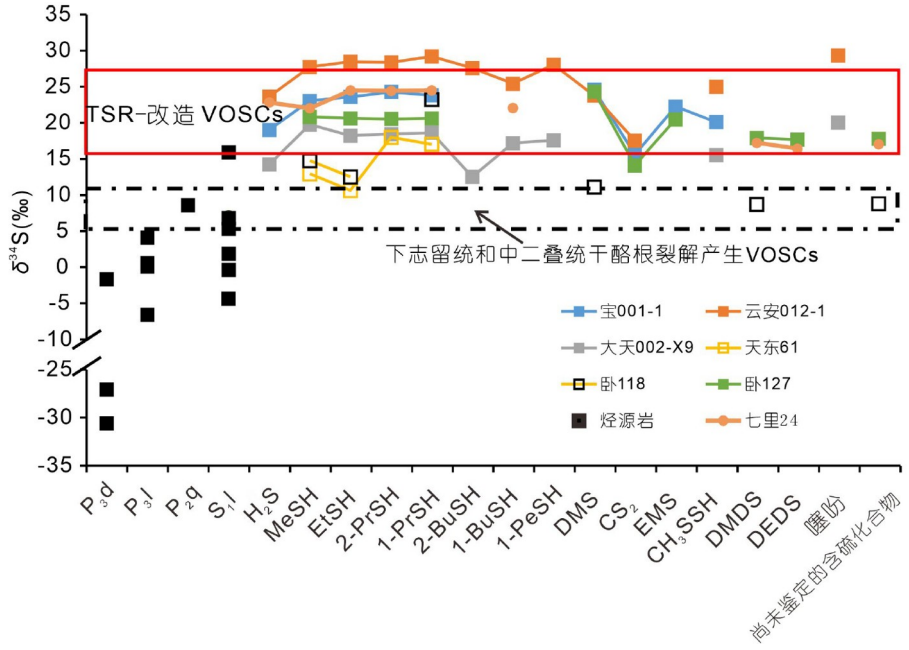


图 7　四川盆地东北部气体中的VOSCs及潜在源岩中的角砾岩δ^{34}S值对比示意图

S_1l, 下志留统; P_2q, 中二叠统栖霞组; P_3l, 上二叠统龙潭组; P_3d, 大隆组. 不同时代烃源岩干酪根δ^{34}S值来自Cai等(2010, 2017a, 2017b). MeSH, 甲硫醇; EtSH, 乙硫醇; 2-PrSH-2, 丙硫醇; 1-PrSH-1, 丙硫醇; 2-BuSH-2, 丁硫醇; 1-PeSH-1, 戊硫醇; DMS, 二甲基硫醚; DES, 二乙基硫醚; DMDS, 二甲基二硫醚

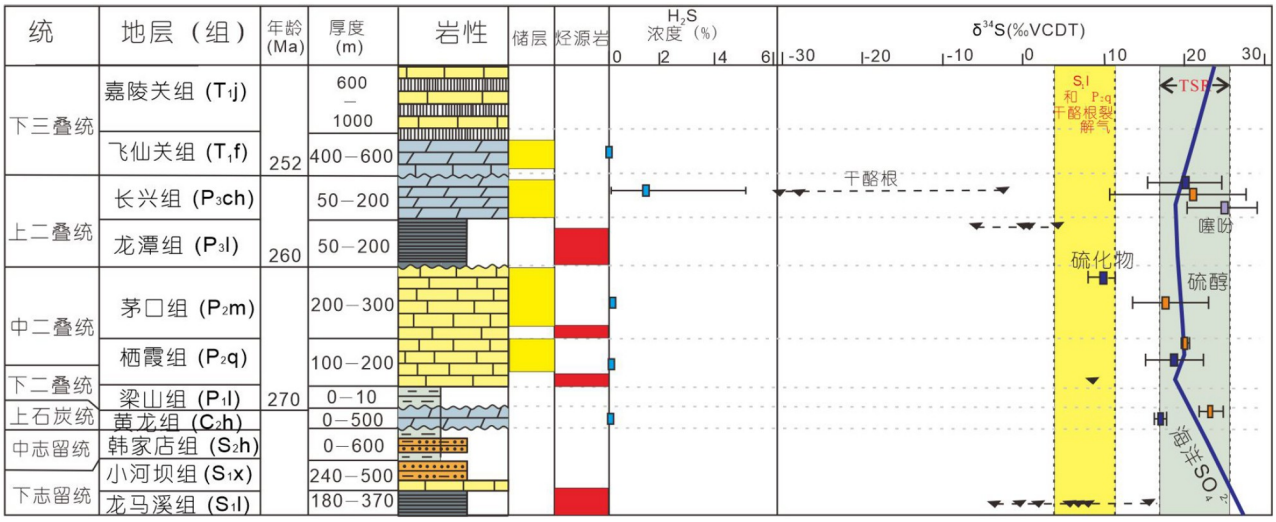


图 8　四川盆地东部地层剖面图

图中显示了H_2S浓度以及角质、H_2S和VOSCs的δ^{34}S值的变化, 阴影区域分别为角质衍生和TSR改变的VOSCs δ^{34}S值范围. 同时还绘制了海水硫酸盐δ^{34}S值随年龄的变化, 以作比较

雷口坡组中H_2S, 其δ^{34}S值为−6.0‰. 本研究中所测试H_2S的δ^{34}S值介于+14.2‰~+23.6‰(n=4), 比所有潜在的烃源岩干酪根都重得多(图7), 支持其非TCA来源.

相比之下, 大多数含有H_2S浓度>1%的天然气可能是由BSR或TSR生成的(Orr, 1974; Cai等, 2001). BSR和TSR都只需要有机物、硫酸盐和合适的温度(Elsgaard

表 4　天然气样品中VOSCs和H_2S的硫同位素组成

含硫化合物	宝001-1		云安012-1		大天002-X9		天东61		卧118		卧127		七里24	
	δ^{34}S(‰)	Std(σ)	δ^{34}S(‰)	Std(σ)	δ^{34}S(‰)	Std(σ)	δ^{34}S(‰)	Std(σ)	δ^{34}S(‰)	Std(σ)	δ^{34}S(‰)	Std(σ)	δ^{34}S(‰)	Std(σ)
MeSH	23	–	27.7	0.4	19.8	–	12.9	–	16.7	–	20.8	–	22	–
EtSH	23.6	–	28.5	–	18.2	0.7	10.6	–	12.5	–	20.6	–	24.5	–
2-PrSH	24.3	0.8	28.3	1.1	18.4	0.5	18	–	–	–	20.5	–	24.4	0.2
1-PrSH	23.8	0.4	29.2	–	18.6	0.3	17	–	23.2	–	20.6	–	24.5	0.3
2-BuSH	–	–	27.6	–	11.9	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1-BuSH	–	–	25.4	0.7	17.2	0.5	–	–	–	–	–	–	22	–
1-PeSH	–	–	28	–	17.6	0.1	–	–	–	–	–	–	–	–
DMS	25.1	0.7	23.8	–	–	–	–	–	11.1	–	22.4	–	–	–
CS_2	15.6	–	17.5	–	–	–	–	–	–	–	14.1	–	–	–
EMS	22.2	0.7	–	–	–	–	–	–	–	–	20.5	–	–	–
CH_3SSH	19.5	0.1	24.3	–	15.5	0.6	–	–	–	–	–	–	–	–
DMDS	–	–	–	–	–	–	–	–	8.7	–	17.9	0.4	17.2	–
DEDS	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	17.7	–	16.4	–
尚未鉴定的含硫化合物	–	–	–	–	–	–	–	–	8.8	–	17.8	–	17	–
噻吩	–	–	29.3	–	20	–	–	–	–	–	–	–	–	–
H_2S	19	0.4	23.6	0.4	14.2	0.4	–	–	–	–	–	–	22.8	0.1

a) –, 未检测到数据; Std(σ)为标准偏差, 1σ

等, 1994; Orr, 1974). 由于当前储层温度(108~140℃)过高, 无法支持细菌活动(通常限于<102℃; Elsgaard等, 1994), 且地质历史上储层所经历的温度更高(图2), 可以合理地认为该H_2S并非BSR成因, 但很可能形成于TSR作用. 在TSR过程中, 烃类被硫酸盐直接氧化生成气态的CO_2、H_2S和有机硫化合物(Krouse等, 1988; Cai等, 2022). 由于TSR反应速率受限于硬石膏的溶解速率, 所有溶解的硫酸盐完全还原为H_2S, 没有发生硫同位素分馏效应. 因此, 本研究中4件C_2h和P_3ch气样中的H_2S是烃类TSR作用生成的, 其δ^{34}S值接近储层沉积期间的海水硫酸盐值(图9). 如果在TSR中被氧化的烃类是烷烃气, 碳数更高的烷烃将优先被氧化, 并且如果TSR过程不完全, 仅丙烷和乙烷会因为其^{12}C-H和^{12}C-C在TSR期间由于键强度较弱而优先与硫酸盐反应, 从而导致C_1/$C_{1\text{-}5}$比值增加(Cai等, 2003). 当绝大部分乙烷和其他较重的烃类被消耗时, 甲烷才会参与TSR, 导致残余甲烷富集^{13}C和^{2}H(Cai等, 2013; Liu等, 2013; Li等, 2019). 在开江-梁平海槽周围的P_3ch和T_1f气藏中, GSI与C_1/$C_{1\text{-}5}$比值和$\delta^{13}C_1$值之间的正相关关系, 以及甲烷$\delta^{13}C_1$和$\delta^{2}H_1$值之间的相关关系(图4a), 很好地支持了第一类天然气

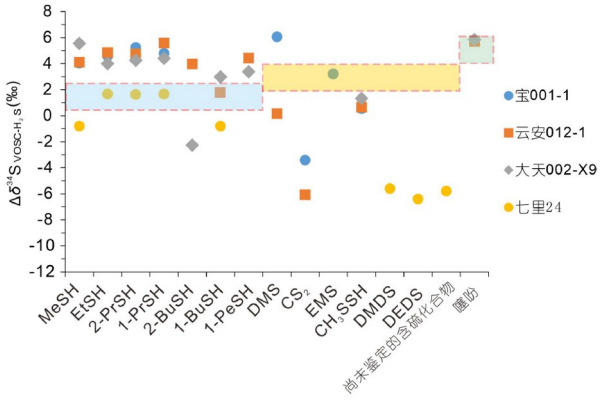


图 9　宝001-1、云安012-1、大天002-X9和七里24气样中各种VOSC与伴生H_2S之间的硫同位素差异(Δ^{34}S)

根据Amrani等(2019)量子力学计算结果(不确定性为±1‰), 阴影区域代表P_3ch至P_2m气藏在160~180℃区间内的预期热力学平衡范围, 虚线区域代表C_2h气藏在170~190℃区间内的预期热力学平衡范围. 其中, 温度区间代表经图2埋藏热史重建后气藏经历的最高温度

中发生了以甲烷为主的TSR作用(图3a和3b). 第二类气体中仅七里24井C_2h气体的H_2S其δ^{34}S值为+22.4‰, 是典型TSR的产物, 但是所有这类气体的GSI均小于0.8, 表明这些气体没有或仅轻微受到TSR的影响.

5.2 判别VOSCs的成因

包括硫醇在内的VOSCs(挥发性有机硫化合物)可以通过以下两种途径生成: (1) TSR的反应产物H_2S与烃类的反应(Cai等, 2003), 第一次得到了鄂尔多斯盆地奥陶系马家沟组气藏中单体含硫化物硫同位素组成支持(Kutuzov等, 2023a); (2) 烃源岩干酪根裂解作用(Amrani等, 2019). 卧118和天东61气样硫醇δ^{34}S值主要集中在+12.5‰~+23.2‰, 这与二叠系碳酸盐矿物晶格硫酸盐(CAS)的值(+15.2‰~+23.3‰, n=4; Li等, 2014)接近. 然而, 卧118气体中的硫化物和未知含硫化合物的δ^{34}S值较轻, 约为+8.7‰, 这表明这些含硫化合物与硫醇具有不同的来源. 研究表明, 烃类与H_2S反应形成VOSCs的反应与热稳定性成反比, 即硫醇>硫化物>噻吩(Amrani等, 2019). 在TSR早期或轻微的TSR阶段, 不稳定的硫醇可以迅速与H_2S达成硫同位素平衡(Amrani等, 2019; Meshoulam等, 2021). 因此, 在TSR早期阶段, 在天东61和卧118气体中可能就生成了硫醇, 而在这个阶段没有形成其他热稳定的VOSCs. 于是, 导致了卧118气体中硫醇的δ^{34}S值明显高于其他VOSCs. 目前尚不清楚, 在自然界中这一成因VOSCs的形成途径是以气相反应为主, 还是以液相反应为主. 尽管气藏含水饱和度较低, 但从热力学上分析, 液相反应需要小得多的能量, 而且广泛认为气藏中甲烷和硬石膏反应发生在液相中(Worden和Smalley, 1996; Cai等, 2004).

TSR一经启动, 就生成H_2S, 该H_2S往往首先与烃类反应生成不稳定的硫醇, 而硫醇可以迅速与H_2S达到硫同位素平衡(Amrani等, 2019; Meshoulam等, 2021). 因此, 天东61和卧118气体中的硫醇可能在TSR期间生成, 或与TSR生成的H_2S进行硫同位素交换, 而在这个阶段没有形成包括有机硫化物在内的相对更加热稳定的VOSCs, 即这些相对稳定的VOSCs来自烃源岩热裂解, 于是, 卧118气体中二甲基二硫化物(DMDS)和一种未知含硫化合物的δ^{34}S值(约+8.7‰)接近于盆地中的烃源岩干酪根(图8).

当TSR进行到GSI不超过约1.0时, 烷烃与TSR-H_2S反应生成了更多的硫醇和硫化物, 并伴随其分解为短链化合物, 卧127和七里24气样中硫醇和硫化物之间的δ^{34}S差异高达8.1‰. 当TSR进行到GSI大于2.0时, 大天002-X9、宝001-1和云安012-1气样中所有的VOSCs具有一致的δ^{34}S分布特征. 事实上, 除了卧118气样经历非常轻微的TSR作用外, 所有其他气样中的硫醇和硫化物的δ^{34}S值主要在+17.7‰~+28.5‰, 接近二叠系和下三叠统储层中的CAS(图7和图9); 这表明所有的硫醇和硫化物都是由烃类与TSR生成的H_2S相互作用形成的. P_3ch和T_1f气藏的最高温度约为160~180℃(图2). 在这一温度下, 量子力学计算预测硫醇、硫化物和噻吩在同位素平衡下的$\delta^{34}S_{VOSCs\text{-}H2S}$值分别为(1.7±1.0)‰、(2.9±1.0)‰和(4.9±1.0)‰(Amrani等, 2019; Meshoulam等, 2021). C_2h气藏经历的最高温度约为170~190℃, 于是, $\delta^{34}S_{VOSCs\text{-}H2S}$差值略低于$P_3$ch和$T_1$f气藏(Amrani等, 2019). 大天002-X9、宝001-1和云安012-1各单个气样中所有不同硫醇化合物δ^{34}S值相近, 显著高于伴生H_2S同位素平衡值(表4和图8). 类似地, 塔里木盆地ZS1C井H_2S的δ^{34}S值为+33.5‰, 也显著低于极度富集^{34}S的硫代金刚烷(高达+41.4‰)、苯并噻吩(高达+40.4‰)、二苯并噻吩(高达+38.5‰)和四氢噻吩(高达38.5‰)(Cai等, 2016). 本研究中的所有2个噻吩δ^{34}S测试值均位于在平衡区内. 这些结果表明, 分析的硫醇和噻吩都是由与TSR生成的H_2S反应形成的. 相比之下, 大多数硫化物分布在同位素平衡区以下(图8). 对比发现, 阿尔伯塔盆地和鄂尔多斯盆地噻吩和H_2S并不处于硫同位素平衡之中(Kutuzov等, 2023a, 2023b); 而四川盆地仅有的2件测试值则显示处于平衡中, 于是, 不能应用噻吩δ^{34}S值与烃源岩进行对比研究. 其他气样没有H_2S的δ^{34}S值, 于是, 无法评估卧118气体中的VOSCs是否与H_2S处于同位素平衡. 然而, 该气体的VOSCs浓度低, 仅为2.9ppm, 而且硫化物和未知的含硫化合物并不与H_2S伴生, 表明不太可能形成于气藏内烃类与TSR-H_2S之间的反应(Kutuzov等, 2023b), 因此进一步支持VOSCs气体来自下伏烃源岩运移成因.

5.3 第一类天然气来源

本研究中的第一类气体显示出$\delta^{13}C_1$、$\delta^{2}H_1$、$\delta^{13}C_2$和$\delta^{13}C_3$值变化大(图4a~4c; 表2). 这些参数与初始气体的化学和同位素组成有关, 这些组成受烃源岩或油的热成熟度和同位素组成以及储层中的后期变化控制. Berner和Faber(1996)提出了一个同位素-成熟度模型, 显示了由单一烃源岩生成的甲烷、乙烷和丙烷, 其δ^{13}C值沿着关系图中成熟作用演化趋势线分布, 并随着成熟度的增加而发生正偏移. 甲烷$\delta^{13}C_1$与$\delta^{2}H_1$、$\delta^{13}C_1$与$\delta^{13}C_2$以及$\delta^{13}C_2$与$\delta^{13}C_3$之间的正相关关系(图

4a~4c)可以解释为单独由热裂解(TCA)作用产生, 或者来自高低成熟度气体混合的结果. 但是, 预计这两种过程会使第一类气体沿线分布而不是位于$\delta^{13}C_1$与$\delta^{13}C_2$关系线之上(图10a). 此外, GSI与$\delta^{13}C_1$之间大致正相关关系(图3b), 表明甲烷在TSR过程中被氧化. 许多实验模拟已经表明, 与TCA相比, TSR产物具有更高的干燥系数和$\delta^{13}C$值正偏移更明显(Kiyosu和Krouse, 1989; Pan等, 2006; Lu等, 2012). 实际上, TSR随着温度或TCA的增加而增强. 甲烷的这种氧化导致^{12}C和^{1}H的优先消耗(Krouse等, 1988; Cai等, 2003, 2004, 2013; Hu等, 2014), 使剩余未反应的甲烷富集^{13}C和^{2}H, 并导致甲烷$\delta^{13}C_1$和$\delta^{2}H_1$之间的正相关关系(图4a). 四川盆地和沙特阿拉伯气藏中TSR使$\delta^{13}C_1$值分别变重至−16.7‰和−3‰(Cai等, 2003, 2004, 2013; Cai, 2015; Jenden等, 2015; 王万春等, 2011). 只有当干燥系数或$C_1/C_{1\text{-}5}$比值大于0.97时, 甲烷在气体中才会被氧化, 因为此时$C_{2\text{-}5}$烷烃已经基本耗尽(Cai等, 2003, 2004). 这意味着, 经历甲烷为主的TSR作用后, 天然气中残余的$C_{2\text{-}5}$烷烃含量很低, 而且在甲烷发生氧化时, 具有极重的$\delta^{13}C$值(Cai等, 2013), 从而排除了TSR单独形成$\delta^{13}C_1>\delta^{13}C_2$天然气的可能性. 第一类气体的乙烷和丙烷可能未被TSR显著改造, 证据显示第一类气体的$\delta^{13}C_2$和$\delta^{13}C_3$值与GSI无关(表2). 这些气体$C_{2\text{-}5}$烷烃可能形成于某一特定的烃源岩, 这得到了两方面的证据支持: (1) 大多数气体的$\delta^{13}C_2$、$\delta^{13}C_3$和$\delta^{13}C_4$值在天然气图上沿直线分布(图5), (2) $\delta^{13}C_2$和$\delta^{13}C_3$值之间的正相关关系(图4c和9b).

综上所述, 第一类气体可能从P_3l烃源岩运移而来(Cai等, 2017a, 2017b), 随后在气藏中经历不同程度的TSR改造, TSR改造最强的气体具有最高的GSI值, TSR改造最弱的气体具有最低的GSI值. 天东95气体是TSR改造最弱的气体, GSI值为0.028, 其$\delta^{13}C_1$和$\delta^{13}C_2$值均不轻于–36.8‰. 云安012-1气体是TSR改造最强的气体, GSI值为5.5, 其$\delta^{13}C_1$值最高(或最重), 为–30.0‰, 并且乙烷和其他碳数更多的烷烃含量非常低. 随后, 第一类气体可能混合了未被TSR改造的气体, 导致干燥系数$C_1/C_{1\text{-}5}$下降, $\delta^{13}C_1$和$\delta^{13}C_2$负偏移. 因此, 天东95气体可能形成于不同成熟度的非TSR改造气体之间混合作用, 并导致了明显碳同位素组成反转. 相比之下, 云安012-1气体最可能是TSR后残余甲烷气体与较湿气体的混合而成, 导致$\delta^{13}C_1>\delta^{13}C_2$.

第一类气体中, 早期充注的TSR改造前气体来源于油裂解作用, 因此伴生的固体沥青已被用于确定气体的烃源岩. 研究已经发现, 这些固体沥青与P_3l烃源岩之间具有相似的生物标志物和硫同位素组成, 因此该天然气被认为来自P_3l烃源岩(Cai等, 2017a, 2017b). 然而, 后期气的烃源岩很难确定. 考虑到所有第一类气体的$\delta^{13}C_2$值均小于–31.4‰, 小于腐殖型干酪根所能生成乙烷的最低值–28.5‰(Chen等, 2000), 因此第二期充注的天然气一定来源于腐泥型有机质, 包括储层中油和沥青的进一步裂解, 或P_3l烃源岩干酪根的再次裂解.

对于第一类气体, 天东61气样经历轻微TSR作用, 其总VOSCs浓度为1.7ppm, 而经历强烈TSR改造的气样总VOSCs浓度高达140ppm(表3). 然而, VOSCs总浓度与GSI之间没有相关关系, 这可能是由于它们的热

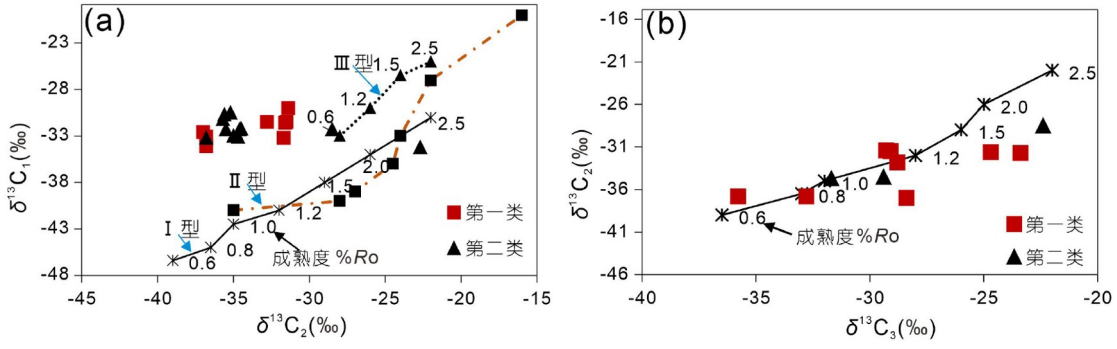


图 10　研究区天然气碳同位素组成关系图

(a) $\delta^{13}C_1$和$\delta^{13}C_2$关系; (b) $\delta^{13}C_2$和$\delta^{13}C_3$关系. 叠加在不同类型干酪根泥岩(Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ)热演化所产烷烃气的碳同位素关系图版上(Berner和Faber, 1996); 热演化线上的数字表示源岩的成熟度, 单位为%*Ro*.

稳定性低, VOSCs在TSR过程中可以被分解和新生成, 因此它们的浓度不会随着TSR程度增加而增加. 这一特征与热稳定硫代金刚烷浓度随油气藏中随TSR程度增加而不断增加明显不同(Wei等, 2012; Cai等, 2016), 因此, VOSCs浓度不能反映TSR作用的程度. 虽然VOSCs中仅噻吩δ^{34}S值被认为可以与烃源岩进行对比(Kutuzov等, 2023a, 2023b), 然而, 如上所述, 在第一类天然气中所测试的所有2件噻吩均显示其硫同位素组成可能都受TSR改造, 因此不能用于气-源岩对比.

5.4 运用VOSC硫同位素值识别第二类天然气来源

第二类气体未被TSR强烈改造, 因此, 有可能利用VOSCs的δ^{34}S值来确定其源岩. 首先需要确定这些气体是否与近期充注的H_2S混合. 如果发生混合, VOSCs(特别是硫醇)的δ^{34}S值会发生变化, 从而限制硫醇δ^{34}S值作为气-源岩对比指标的潜力. 其次, 潜在的源岩在石油生成期间没有被抬升, 以便所有生成的含硫化合物能保持在封闭系统中, 达到硫同位素平衡(Cai等, 2009a). 四川盆地东部潜在源岩—下志留统和二叠系页岩及碳酸盐岩在油气生成期间经历了渐进埋藏, 在二叠纪至侏罗纪期间未显著抬升(图2), 并且近期没有天然气运移(Huang等, 2023), 因此没有H_2S运移到气藏中而改变VOSCs和油的δ^{34}S值. 基于封闭系统下的实验模拟和案例研究, 烃源岩和油或VOSCs之间的硫同位素组成差异不应超过2‰~5‰(Orr, 1986; Idiz等, 1990; Amrani等, 2005, 2019; Rosenberg等, 2017; Cai等, 2009a, 2015; Greenwood等, 2018). VOSCs生成后的其他过程, 如扩散和溶解作用对含硫化合物硫同位素组成的影响必须考虑. 然而, 目前尚不清楚扩散是否会改变VOSCs的δ^{34}S值. 考虑到VOSCs在水相中的溶解度非常低, 即使是最简单的化合物$CH_3{}^{32}SH$和$CH_3{}^{34}SH$之间的质量差异也很小, 这个差异随碳数增多而减小, 于是, 扩散作用导致的分馏效应预计会很小, 除非运移距离达到上千公里. 基于同样的原理, 气体溶解于油中产生的硫同位素分馏效应可能也很小. 有必要进一步研究加以验证.

另一方面, 来自茅口组卧118气样GSI非常低(0.009), 表明其未被TSR强烈改造. 其硫醇的δ^{34}S值为+12.5‰~+23.2‰, 接近或高于二叠纪海水硫酸盐(+15.2‰~+23.3‰, n=4; Li等, 2014), 表明至少部分不稳定硫醇可能通过TSR-H_2S生成或与其进行硫同位素交换, 因而具有H_2S及其所源自硫酸盐的δ^{34}S值, 因此其δ^{34}S值不能用于气-源岩对比. 相比之下, 二甲基二硫化物和一种未知的含硫化合物比硫醇具有更高的热稳定性, 在气藏中经历非常弱的TSR改造作用后, 仍可能主要来自烃源岩干酪根裂解. 这些化合物的δ^{34}S值分别为8.7‰和8.8‰, 接近S_1l烃源岩干酪根的−4.4‰~+15.9‰(平均4.6‰, n=7; Cai等, 2017a, 2017b)和P_2q烃源岩的8.7‰(Cai等, 2010), 但明显高于P_3l烃源岩的−6.6‰~+4.1‰(平均−0.5‰, n=4)和P_3d烃源岩干酪根的−30.6‰~+5.5‰(平均−13.5‰, n=4)(Cai等, 2017a, 2017b; 图7). 假设上述硫化物保留了其所源自的干酪根δ^{34}S值, 实测到的硫化物可能来自S_1l和/或P_2q源岩. S_1l和P_2q源岩干酪根δ^{34}S值相近(图7和图9), 但成熟度不同. 本研究表明, 使用硫化物δ^{34}S值可以作为气体-源岩对比指标.

地震剖面显示, 二叠纪和侏罗纪期间发育的断层穿过下志留统(图11), 为川东油气从下志留统向上运移到的二叠系和下三叠统提供了通道. 下志留统和中二叠统源岩在主成烃期(从晚三叠世到侏罗纪期间)显示出明显的成熟度差异(Wang等, 2013; Huang等, 2023). 因此, 假定下志留统高成熟源岩生成的七里22井气体$C_1/C_{1\text{-}5}$为0.998、$\delta^{13}C_1$为−30.7‰和$\delta^{2}H_1$为−123.6‰, 而中二叠统相对较低成熟度源岩生成的卧061-1井气体$C_1/C_{1\text{-}5}$为0.948, 甲烷$\delta^{13}C_1$为−34.2‰、$\delta^{2}H_1$为−134‰. 两种端元气体的混合可能导致甲烷$\delta^{13}C_1$和$\delta^{2}H_1$之间(图4a), 甲烷$\delta^{13}C_2$和$\delta^{13}C_3$之间具有正相关关系(图4c), 以及$C_1/C_{1\text{-}5}$比值介于0.948~0.998(表1). 这种混合可能导致第二类气体具有$\delta^{13}C_1>\delta^{13}C_2$.

上述气-源岩对比结果得到了以下证据的支持: (1) P_3l油源岩分布在开江-梁平海槽内的巴中-达州凹陷(图1), 因此不太可能为开江-梁平地区以南的P_3ch-T_1f气体提供气源. (2) 除了卧061-1气样异常外, 所有其他第二类气体的$\delta^{13}C_2$值都轻于−28.5‰, 这是腐泥型干酪根生成气体的典型特征(Chen等, 2000). S_1l和P_2m源岩都沉积于海洋环境下, 显示出腐泥型有机质特征(Huang等, 2023); (3) S_1l源岩分布在整个川东地区, 而在靠近卧127井区域(开江-梁平地区以南)P_2m源岩生气强度更高(约$60\times10^8 m^3/km^2$), 而在靠近云安001井的北部地区, P_2m源岩生气强度较低(<约$10\times10^8 m^3/km^2$)(黄士鹏等, 2016), 说明了S_1l和P_2m源岩生成更多油气充注南部C_2h和T_1f储层, 而聚集成藏. 这一结论得到了

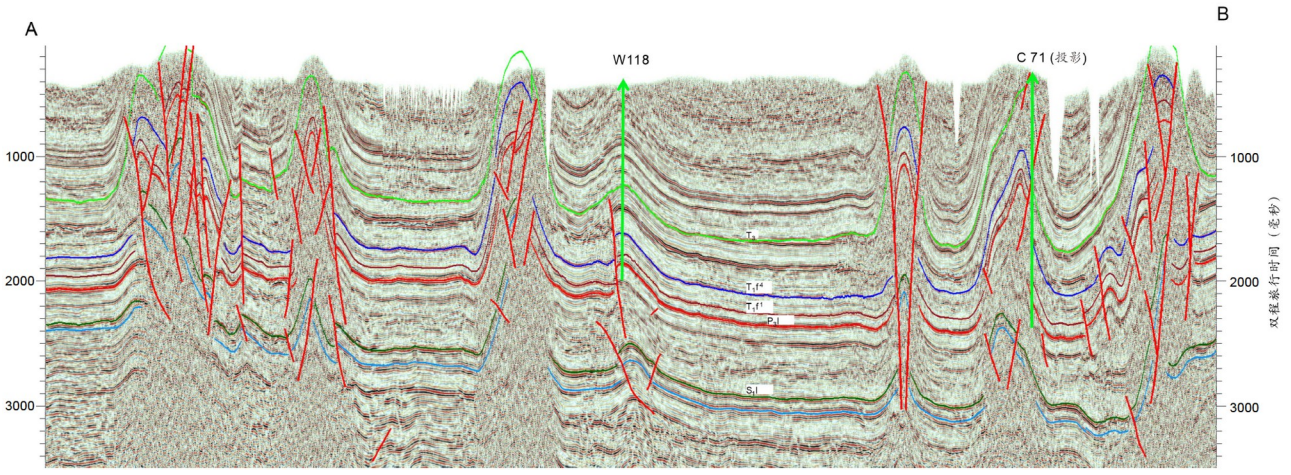


图 11　开江-梁平海槽南部横向地震剖面图

图中显示断层穿过下志留统和二叠系烃源岩, 为油气向上移至二叠系和下三叠统储层提供了运移通道. 剖面AB位置见图1a

分子和碳同位素组成及气体充注史重建结果的支持(Wang等, 2013; 胡东风等, 2020; Huang等, 2023).

6　结论

所研究中的天然气可分为两类. 第1类分布于开江-梁平海槽周边P_3ch-T_1f气藏, 可能与第2类来自开江-梁平海槽南部P_3ch-T_1f气藏和川东C_2h-P_2m气藏, 来自不同的烃源岩. 第一类天然气可能来源于P_3l源岩, 并经历了甲烷为主的TSR改造, 导致甲烷$\delta^{13}C_1$和$\delta^{2}H$值较重, 且所有VOSCs(挥发性有机硫化合物)趋向于与TSR生成的H_2S达成硫同位素平衡. 随后, 这些气体与少量晚期充注的相对贫^{13}C气体混合, 从而表现出异常轻的$\delta^{13}C_2$值. 第二类气体可能未被TSR明显改造, 来源于下志留统和中二叠统源岩, 因此其相对稳定的硫化物和未知的含硫化合物的$\delta^{34}S$值, 接近源岩干酪根的$\delta^{34}S$值. 第二类气体很可能是两种不同成熟度烃源岩产生气体的混合产物, 从而导致碳同位素值反转, 即$\delta^{13}C_1>\delta^{13}C_2$. 本研究表明, 将VOSCs的硫同位素组成与天然气中C_1-C_5的化学和碳和氢同位素组成相结合, 可以作为直接确定其源岩、不同气体混合和TSR等次生改造作用的方法. 结合地震数据, 此方法可用于优选有利目标, 从而确定以甲烷为主气藏的分布.

致谢　特别感谢两位审稿人提出的建设性意见, 提升了论文质量.

参考文献

胡东风, 王良军, 张汉荣, 段金宝, 夏文谦, 刘珠江, 魏全超, 王昆, 潘磊. 2020. 碳酸盐岩烃源岩气藏的发现及其油气地质意义——以四川盆地涪陵地区中二叠统茅口组一段气藏为例. 天然气工业, 40: 23–33

黄士鹏, 江青春, 汪泽成, 苏旺, 冯庆付, 冯子齐. 2016. 四川盆地中二叠统栖霞组与茅口组烃源岩的差异性. 天然气工业, 36: 26–34

王万春, 张晓宝, 罗厚勇, 李立武. 2011. 川东北地区富含H_2S天然气烃类与CO_2碳同位素特征及其成因. 天然气地球科学, 22: 136–143

汪泽成, 江青春, 黄士鹏, 周慧, 冯庆付, 戴晓峰, 鲁卫华, 任梦怡. 2018. 四川盆地中二叠统茅口组天然气大面积成藏的地质条件. 天然气工业, 38: 30–38

Amrani A. 2014. Organosulfur compounds: Molecular and isotopic evolution from biota to oil and gas. Annu Rev Earth Planet Sci, 42: 733–768

Amrani A, Lewan M D, Aizenshtat Z. 2005. Stable sulfur isotope partitioning during simulated petroleum formation as determined by hydrous pyrolysis of Ghareb Limestone, Israel. Geochim Cosmochim Acta, 69: 5317–5331

Amrani A, Zhang T, Ma Q, Ellis G S, Tang Y. 2008. The role of labile sulfur compounds in thermochemical sulfate reduction. Geochim Cosmochim Acta, 72: 2960–2972

Amrani A, Sessions A L, Adkins J F. 2009. Compound-specific $\delta^{34}S$ analysis of volatile organics by coupled GC/multicollector-ICPMS. Anal Chem, 81: 9027–9034

Amrani A, Rosenberg Y O, Meshoulam A, Said-Ahmad W, Turich C, Luu N, Jacksier T, Stankiewicz A, Feinstein S, Shurki A. 2019.

Sulfur isotopic composition of gas-phase organic sulfur compounds provides insights into the thermal maturation of organic-rich rocks. Geochim Cosmochim Acta, 259: 91–108

Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, Vandenbroucke M. 1991. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. Org Geochem, 19: 173–189

Berner U, Faber E. 1996. Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis. Org Geochem, 24: 947–955

Bildstein O, Worden R H, Brosse E. 2001. Assessment of anhydrite dissolution as the rate-limiting step during thermochemical sulfate reduction. Chem Geol, 176: 173–189

Cai C F. 2015. Origin of the C, P_3-T_1 gases in the northern Sichuan Basin: Constraints from gas and solid bitumen geochemistry. Chengdu: 5th International Meeting of Natural Gas Geochemistry

Cai C F, Hu W S, Worden R H. 2001. Thermochemical sulphate reduction in Cambro-Ordovician carbonates in Central Tarim. Mar Pet Geol, 18: 729–741

Cai C F, Worden R H, Bottrell S H, Wang L S, Yang C. 2003. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China. Chem Geol, 202: 39–57

Cai C F, Xie Z Y, Worden R H, Hu G Y, Wang L S, He H. 2004. Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation east Sichuan Basin, China: Towards prediction of fatal H_2S concentrations. Mar Pet Geol, 21: 1265–1279

Cai C F, Hu G Y, He H, Li J, Li J F, Wu Y S. 2005. Geochemical characteristics and origin of natural gas and thermochemical sulphate reduction in Ordovician carbonates in the Ordos Basin, China. J Pet Sci Eng, 48: 209–226

Cai C F, Li K K, Ma A L, Zhang C M, Xu Z M, Worden R H, Wu G H, Zhang B S, Chen L X. 2009a. Distinguishing Cambrian from Upper Ordovician source rocks: Evidence from sulfur isotopes and biomarkers in the Tarim Basin. Org Geochem, 40: 755–768

Cai C F, Zhang C M, Cai L L, Wu G H, Jiang L, Xu Z M, Li K K, Ma A L, Chen L X. 2009b. Origins of Palaeozoic oils in the Tarim Basin: Evidence from sulfur isotopes and biomarkers. Chem Geol, 268: 197–210

Cai C F, Li K, Zhu Y, Xiang L, Jiang L, Tenger L, Cai X, Cai L L. 2010. TSR origin of sulfur in Permian and Triassic reservoir bitumen, East Sichuan Basin, China. Org Geochem, 41: 871–878

Cai C F, Zhang C, He H, Tang Y. 2013. Carbon isotope fractionation during methane-dominated TSR in East Sichuan Basin gasfields, China: A review. Mar Pet Geol, 48: 100–110

Cai C F, Zhang C M, Worden R H, Wang T K, Li H X, Jiang L, Huang S Y, Zhang B S. 2015. Application of sulfur and carbon isotopes to oil-source rock correlation: A case study from the Tazhong area, Tarim Basin, China. Org Geochem, 83-84: 140–152

Cai C F, Amrani A, Worden R H, Xiao Q, Wang T, Gvirtzman Z, Li H, Said-Ahmad W, Jia L. 2016. Sulfur isotopic compositions of individual organosulfur compounds and their genetic links in the Lower Paleozoic petroleum pools of the Tarim Basin, NW China. Geochim Cosmochim Acta, 182: 88–108

Cai C F, Xiang L, Yuan Y, Xu C, He W, Tang Y, Borjigin T. 2017a. Sulfur and carbon isotopic compositions of the Permian to Triassic TSR and non-TSR altered solid bitumen and its parent source rock in NE Sichuan Basin. Org Geochem, 105: 1–12

Cai C F, Xu C L, He W X, Zhang C M, Li H X. 2017b. Biomarkers and C and S Isotopes of the Permian to Triassic solid bitumen and its potential source rocks in NE Sichuan Basin. Geofluids, 2017: 1–14

Cai C F, Li H, Li K K, Wang D. 2022. Thermochemical sulfate reduction in sedimentary basins and beyond: A review. Chem Geol, 607: 121018

Cao C H, Lv Z G, Li L W, Du L. 2016. Geochemical characteristics and implications of shale gas from the Longmaxi Formation, Sichuan Basin, China. J Nat Gas Geosci, 1: 131–138

Chen J F, Xu Y C, Huang D F. 2000. Geochemical characteristics and origin of natural gas in Tarim basin, China. AAPG Bull, 84, doi: 10.1306/C9EBCE5F-1735-11D7-8645000102C1865D

Chung H M, Gormly J R, Squires R M. 1988. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: Theoretical considerations of carbon isotope distribution. Chem Geol, 71: 97–104

Claypool G E, Holser W T, Kaplan I R, Sakai H, Zak I. 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. Chem Geol, 28: 199–260

Elsgaard L, Isaksen M F, Jørgensen B B, Alayse A M, Jannasch H W. 1994. Microbial sulfate reduction in deep-sea sediments at the Guaymas Basin hydrothermal vent area: Influence of temperature and substrates. Geochim Cosmochim Acta, 58: 3335–3343

Galimov E M. 1988. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks. Chem Geol, 71: 77–95

Giesemann A, Jaeger H J, Norman A L, Krouse H R, Brand W A. 1994. Online sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer. Anal Chem, 66: 2816–2819

Greenwood P F, Mohammed L, Grice K, McCulloch M, Schwark L. 2018. The application of compound-specific sulfur isotopes to the oil-source rock correlation of Kurdistan petroleum. Org Geochem, 117: 22–30

Gvirtzman Z, Said-Ahmad W, Ellis G S, Hill R J, Moldowan J M, Wei Z, Amrani A. 2015. Compound-specific sulfur isotope analysis of thiadiamondoids of oils from the Smackover Formation, USA.

Geochim Cosmochim Acta, 167: 144–161

He D, Li D, Zhang G. 2011. Fromation and evolution of muticycle superposed Sichuan Basin. Chin J Geol, 46: 589–606

Hu G Y, Yu C, Gong D Y, Tian X W, Wu W. 2014. The origin of natural gas and influence on hydrogen isotope of methane by TSR in the Upper Permian Changxing and the Lower Triassic Feixianguan Formations in northern Sichuan Basin, SW China. Energy Explor Exploitation, 32: 139–158

Hu Y J, Cai C F, Pederson C L, Liu D W, Jiang L, He X Y, Immenhauser A. 2020. Dolomitization history and porosity evolution of a giant, deeply buried Ediacaran gas field (Sichuan Basin, China). Precambrian Res, 338: 105595

Huang S P, Jiang Q, Jiang H, Tang Q, Zeng F, Lu W, Hao C, Yuan M, Wu Y. 2023. Genetic and source differences of gases in the Middle Permian Qixia and Maokou formations in the Sichuan Basin, SW China. Org Geochem, 178: 104574

Idiz E F, Tannenbaum E, Kaplan I R. 1990. Pyrolysis of high-sulfur Monterey kerogens—Stable isotope of sulfur, carbon and hydrogen. In: Orr W L, White C M, eds. Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels. Symposium Series 429. American Chemical Society. 575–591

James A T. 1983. Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components. AAPG Bull, 67, doi: 10.1306/03B5B722-16D1-11D7-8645000102C1865D

Jenden P D, Titley P A, Worden R H. 2015. Enrichment of nitrogen and ^{13}C of methane in natural gases from the Khuff Formation, Saudi Arabia, caused by thermochemical sulfate reduction. Org Geochem, 82: 54–68

Kiyosu Y, Krouse H R. 1989. Carbon isotope effect during abiogenic oxidation of methane. Earth Planet Sci Lett, 95: 302–306

Krouse H R, Viau 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: 415–419

Kutuzov I, Said-Ahmad W, Turich C, Jiang C, Luu N, Jacksier T, Amrani A. 2021. The molecular and sulfur isotope distribution of volatile compounds in natural gases and condensates from Alberta, Canada. Org Geochem, 151: 104129

Kutuzov I, Wang D, Cai C F, Amrani A. 2023a. Tracking the origin of Ordovician natural gas in the Ordos basin using volatile sulfur compounds. Mar Pet Geol, 157: 106488

Kutuzov I, Xiao Q L, Cai C F, Amrani A. 2023b. Formation of volatile organic sulfur compounds by low thermal maturation of source rocks: A geochemical proxy for natural gas. Mar Pet Geol, 158: 106531

Li K K, Cai C F, Hou D J, He X Y, Jiang L, Jia L Q, Cai L L. 2014. Origin of high H_2S concentrations in the Upper Permian Changxing reservoirs of the Northeast Sichuan Basin, China. Mar Pet Geol, 57: 233–243

Li K K, George S C, Cai C F, Gong S, Sestak S, Armand S, Zhang X F. 2019. Fluid inclusion and stable isotopic studies of thermochemical sulfate reduction: Upper Permian and Lower Triassic gasfields, northeast Sichuan Basin, China. Geochim Cosmochim Acta, 246: 86–108

Li Y J, Xu F B, Zeng L Y, Zhang W, Li M L, Liao Y S, Chen W D. 2021. Gas source in Lower Permian Maokou Formation and gas accumulation in the syncline area of eastern Sichuan basin. J Pet Sci Eng, 206: 109044

Liu D W, Cai C F, Hu Y J, Peng Y Y, Jiang L. 2021. Multistage dolomitization and formation of ultra-deep Lower Cambrian Longwangmiao Formation reservoir in central Sichuan Basin, China. Mar Pet Geol, 123: 104752

Liu Q Y, Worden R H, Jin Z J, Liu W H, Li J, Gao B, Zhang D W, Hu A P, 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. Geochim Cosmochim Acta, 100: 96–115

Lu H, Greenwood P, Chen T, Liu J, Peng P. 2012. The separate production of H_2S from the thermal reaction of hydrocarbons with magnesium sulfate and sulfur: Implications for thermal sulfate reduction. Appl Geochem, 27: 96–105

Machel H G, Krouse H R, Sassen R. 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. Appl Geochem, 10: 373–389

Meshoulam A, Amrani A. 2017. Sulfur isotope exchange between thiophenes and inorganic sulfur compounds under hydrous pyrolysis conditions. Org Geochem, 103: 79–87

Meshoulam A, Ellis G S, Said Ahmad W, Deev A, Sessions A L, Tang Y C, Adkins J F, Liu J Z, Gilhooly W P, Aizenshtat Z, Amrani A. 2016. Study of thermochemical sulfate reduction mechanism using compound specific sulfur isotope analysis. Geochim Cosmochim Acta, 188: 73–92

Meshoulam A, Said-Ahmad W, Turich C, Luu N, Jacksier T, Shurki A, Amrani A. 2021. Experimental and theoretical study on the formation of volatile sulfur compounds under gas reservoir conditions. Org Geochem, 152: 104175

Orr W L. 1974. Changes in sulfur content and isotopic-ratios of sulfur during petroleum maturation—Study of Big Horn Basin paleozoic oils. AAPG Bull, 58: 2295–2318

Orr W L. 1986. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils. Org Geochem, 10: 499–516

Pan C C, Yu L P, Liu J Z. 2006. Chemical and carbon isotopic fractionations of gaseous hydrocarbons during abiogenic oxidation. Earth Planet Sci Lett, 246: 70–89

Prinzhofer A, Mello M R, Takaki T. 2000. Geochemical characterization of natural gas: A physical multivariable approach and its applications in maturity and migration estimates. AAPG Bull, 84: 1152–1172

Reber S D, Cordes G T. 1995. Modifications to the Finnigan MAT 271 mass spectrometer in the Inorganic Gas Analysis Lab (No. SAND-95-0961). Sandia National Lab(SNL-NM), Albuquerque, NM (United States), doi: 10.2172/106522

Rosenberg Y O, Meshoulam A, Said-Ahmad W, Shawar L, Dror G, Reznik I J, Feinstein S, Amrani A. 2017. Study of thermal maturation processes of sulfur-rich source rock using compound specific sulfur isotope analysis. Org Geochem, 112: 59–74

Said-Ahmad W, Wong K, Mcnall M, Shawar L, Jacksier T, Turich C, Stankiewicz A, Amrani A. 2017. Compound-specific sulfur isotope analysis of petroleum gases. Anal Chem, 89: 3199–3207

Schoell M. 1980. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. Geochim Cosmochim Acta, 44: 649–661

Shawar L, Said-Ahmad W, Ellis G S, Amrani A. 2020. Sulfur isotope composition of individual compounds in immature organic-rich rocks and possible geochemical implications. Geochim Cosmochim Acta, 274: 20–44

Souza I V A F, Ellis G S, Ferreira A A, Guzzo J V P, Díaz R A, Albuquerque A L S, Amrani A. 2022. Geochemical characterization of natural gases in the pre-salt section of the Santos Basin (Brazil) focused on hydrocarbons and volatile organic sulfur compounds. Mar Pet Geol, 144: 105763

Wang Y P, Zhao C Y, Wang H J, Wang Z Y, Wang Z C. 2013. Origins of natural gases from marine strata in Northeastern Sichuan Basin (China) from carbon molecular moieties and isotopic data. J Asian Earth Sci, 65: 13–20

Wei Z B, Walters C C, Moldowan J M, Mankiewicz P J, Pottorf R J, Xiao Y T, Maze W, Nguyen P T H, Madincea M E, Phan N T, Peters K E. 2012. Thiadiamondoids as proxies for the extent of thermochemical sulfate reduction. Org Geochem, 44: 53–70

Whiticar J M. 1994. Correlation of natural gases with their sources. In: Magoon B L, Dow G W, eds. The Petroleum System from Source to Trap, 60. AAPG Memoir. 261–283

Worden R H, Smalley P C. 1996. H_2S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi. Chem Geol, 133: 157–171

Xiao Q, Cai S, Liu J. 2021. Microbial and thermogenic hydrogen sulfide in the Qianjiang Depression of Jianghan Basin: Insights from sulfur isotope and volatile organic sulfur compounds measurements. Appl Geochem, 126: 104865

(责任编委: 刘全有)