

综述与评述

有机硫同位素组成应用于油气来源和演化研究进展

蔡春芳^{1,2}

(1.中国科学院地质与地球物理研究所,中国科学院油气资源研究重点实验室,北京 100029;

2.中国科学院大学地球科学院,北京 100049)

摘要:得益于干酪根、单体化合物和微区有机硫同位素测试技术的成功开发,有机硫同位素组成现在已经很好地应用于确定沉积物中有机硫的起源。研究发现:①有机硫同位素组成大体上随地质年代具有稳态变化的趋势,近平行于海水年代曲线;②深埋油气藏中含有非烃源岩来源的有机硫,可形成于细菌硫酸盐还原(BSR)或热化学硫酸盐还原作用(TSR);TSR改造的原油富含硫代金刚烷且其硫同位素组成接近于储层硬石膏,而BSR改造的原油则不含硫代金刚烷,硫含量最高的原油却具有最低的全油和单体化合物的硫同位素值组成;③如果烃源岩生烃和油裂解作用发生在快速埋藏的相对封闭体系中,且原油和储层沥青没有受到TSR或BSR改造,那么可以应用有机硫同位素组成进行油、储层沥青与源岩对比,从而确定油气的来源。塔里木盆地在寒武纪—奥陶纪快速埋藏、快速生烃,一部分未受TSR改造的原油,其全油 $\delta^{34}\text{S}$ 值主要介于 $+14.8\text{‰} \sim +23.3\text{‰}$ 之间($n=16$),二苯并噻吩 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值介于 $+13.5\text{‰} \sim +21.6\text{‰}$ 之间($n=6$),接近于下寒武统烃源岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值($+10.4\text{‰} \sim +21.6\text{‰}$, $n=15$)。结合碳同位素和生物标志化合物分析,认为这些原油来自下寒武统烃源岩;而川东北地区东部长兴组和飞仙关组未受TSR改造的储层沥青,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值和 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别介于 $+5.8\text{‰} \sim +9.6\text{‰}$ 之间和 $-25.1\text{‰} \sim -27.3\text{‰}$ 之间,可溶抽提物不含芳基类异戊二烯烷烃,这些特征与巴中—达州深水陆架泥岩源岩可以对比,表明裂解为天然气前的原油很可能来自龙潭组烃源岩。这些结果显示,有机硫同位素组成具有很好的应用前景。

关键词:硫同位素;有机质;单体化合物;热化学硫酸还原;油气源对比;油气次生变化

中图分类号:TE122.1

文献标志码:A

文章编号:1672-1926(2018)02-0159-09

引用格式:Cai Chunfang. Application of organic sulfur isotopic composition to petroleum origin and evolution: A review[J]. Natural Gas Geoscience, 2018, 29(2): 159-167. [蔡春芳. 有机硫同位素组成应用于油气来源和演化研究进展[J]. 天然气地球科学, 2018, 29(2): 159-167.]

0 引言

碳、硫、氮和磷4种元素参与了全球相互关联的氧化—还原地球化学循环,这些循环与地球环境变化、海相有机质的埋藏—保存紧密相关^[1-3]。沉积盆地中不同形式硫之间的转化是全球硫循环中最重要的部分,有机硫含量和同位素组成已经较好地应用于研究有机硫形成的环境、原油分类、油气藏中微生物和热化学硫酸盐还原作用机理、识别非干酪根成

因的有机含硫化合物和油气—烃源岩对比^[4-14],研究意义重大。

1 沉积岩中有机硫含量和硫同位素测试

黑色泥页岩、泥质碳酸盐岩往往含有大量的草莓状黄铁矿,这些黄铁矿多被有机质所包裹,很难去除。前人采用溶剂 LiAlH_4 、 6N HNO_3 、 2.4N HNO_3 、 6N HCl 等^[6,7,15]试图溶解、去除黄铁矿,但这些方法要么容易破坏干酪根的结构和组成、要么

收稿日期:2017-11-01;修回日期:2018-01-30.

基金项目:国家自然科学基金重点项目“深层油气的来源和演化:单体化合物和碳硫同位素限定”(编号:41730424);国家科技重大专项“深层白云岩储层形成的主控因素与规模分布”(编号:2017ZX05008-003-040)联合资助。

作者简介:蔡春芳(1966-),男,福建福清人,研究员,博士,主要从事沉积盆地流体—岩石相互作用研究。**E-mail:**cai_cf@yahoo.com.

实验时间长,而且不能去除干净。后来,Goldberg等^[16]采用 $\text{CrCl}_2 + \text{HCl}$ 溶液来去除全岩中黄铁矿,但没能给出证据说明黄铁矿是否去除干净,残余的还原硫是否都来自有机硫。

Cai 等^[17]则先用 6N 热 HCl 去除碳酸盐矿物, 6N $\text{HCl} + 40\% \text{ HF}$ 去除铝硅酸盐矿物,再经 6N HCl 和蒸馏水处理并经过稀释后离心,从而获得含黄铁矿的干酪根 A。这些干酪根 A 经烘干、研磨以将黄铁矿暴露出来,而后用 $\text{CrCl}_2 + \text{HCl}$ 溶液进行处理,重复多遍,获取黄铁矿量可忽略的干酪根 B。经烘干后在氧气燃烧弹中用 25 大气压氧气进行爆裂,将有机硫转化为 SO_4^{2-} 。收集上述爆裂后的溶液,加入 BaCl_2 ,加热 12h 后,过滤沉淀 BaSO_4 。在 1700℃ 下的石英管中将 BaSO_4 直接分解为 SO_2 ,利用 Delta S 质谱仪进行硫同位素测试。

对已经有效去除黄铁矿的干酪根 B,可以通过元素分析仪测试其 C、H、S 和 N 元素组成,获得难得的有机硫含量数据。

2 有机硫的来源和演化

与有机碳和氮不同,生物体仅含有很少量的硫,于是,沉积岩中的有机硫并不主要来自生物埋藏成岩作用,而是后期微生物硫酸盐还原成因的还原硫并入不稳定的有机质官能团中形成的。而在油气藏或金属矿床中,还存在高温晚成岩热化学硫酸盐还原作用形成的有机硫。

生物体中的有机硫是通过硫酸盐同化还原而形成的,分布于氨基酸和蛋白质中。在同化还原过程中,基本上不发生硫同位素分馏效应,于是,这种成因的有机含硫化合物与生物摄入的硫酸盐具有相近的、富含³⁴S 的硫同位素组成特征。在沉积物中,这种生物成因的硫可占总有机硫的 10%~25%^[5],但是,这种化合物本身不稳定,很容易转化、分解或发生硫同位素交换反应,于是,随着成岩作用的增强,同化还原成因的富³⁴S 有机含硫化合物将明显降低,沉积物(岩)中有机硫绝大部分来自:①低温异化微生物硫酸盐还原作用;②高温热化学硫酸盐还原作用。

2.1 早成岩微生物硫酸盐还原作用——还原硫的加成作用

(1)海底沉积物。在缺氧的海洋水体和沉积物中,容易发生微生物硫酸盐还原作用,产生 H_2S 、 HS^- 、 HS_x^- 或 S_x^{2-} 。在这个过程中,硫同位素分馏效应 $<46\text{‰}$ 。如果微生物硫酸盐还原作用出现在透光带,紫硫菌、绿硫菌和棕硫菌会利用和氧化 H_2S ,产生

元素硫,元素硫进一步发生歧化反应,转化为富³²S 的 S^{2-} 和贫³²S 的 SO_4^{2-} ,使得硫酸盐与 H_2S 之间的硫同位素差值高于 46‰。各种实验已经证实,上述生物成因的元素硫、 HS^- 、 HS_x^- 或 S_x^{2-} 可以在低温下加成到含氨基的不饱和醛、羧基或共轭羧基,甚至孤立的双键等含不稳定的官能团的化合物,形成有机硫化化合物。如在 100~1000 年的萨布哈、蒸发环境、湖泊、黑海沉积物中,检测出与植烷相关的噻吩、四氢噻吩类化合物等各种低分子量的有机硫化化合物^[18]。这一事实说明,有机硫形成于缺氧水柱或很早期的成岩作用,是微生物成因还原硫加成作用的产物。Adam 等^[18]利用太阳光和高压水银灯产生波长 $>290\text{nm}$ 光照射下,元素硫、 H_2S 与植二烯、十六碳烯反应,产生了噻吩、多硫有机化合物和大分子硫交联化合物,据此这些作者认为,在分层海洋沉积物中所检测到的含硫化合物,可能是透光带中 H_2S 光化学反应的产物。自然界中,究竟有无这种成因的有机硫,其丰度有多高?需要对现代沉积物开展进一步的母质—产物对应关系研究。Werne 等^[4,5,19]、Lewan^[20]和 Amrani^[21]以委内瑞拉 Cariaco 盆地为例研究了有机硫的成因(图 1)。该盆地沉积物和水深 $>300\text{m}$ 的底水在过去的 1.26 万年以来一直是缺氧的。对水深约 900m 处 ODP 钻探样分析显示,在沉积物—水界面处,仅含岭南臭椿三烯(Malabaricatriene);而在沉积物—水界面之下 10~15cm 处,沉积物中就检测到了三萜硫化环戊烷(Triperpenoid thiane)和 C_{25} 类异戊二烯四氢噻吩和噻吩。这说明,这 2 类化合物并非形成于透光带光化学反应,而分别形成于早成岩阶段的岭南臭椿三烯和类异戊二烯分子内的硫化作用。而后,通过硫键连接,或硫自由基^[20],进一步形成交联大分子。这 2 类化合物单体硫同位素测试值都高于同期的干酪根、黄铁矿和生物成因 H_2S 直接加成到有机质的硫同位素组成。

(2)浅埋古油藏。浅埋古油藏中原油容易被微生物所降解,生成不稳定的官能团化合物(如羧酸)。如果遇到 H_2S 等,这些化合物容易被硫化,结果是,具有生物降解特征的原油,其硫含量越高、硫同位素值组成越低^[22,23]。比如,我国渤海湾盆地晋县凹陷古近系—新近系原油硫含量高达 14.7%,高硫油一般缺失正构烷烃,却含有异常丰富的姥鲛烷、植烷和有机含硫化合物,但未检测到 25-降藿烷,说明生物降解作用的程度仍然较低,达到 Peters 等^[24]分类的 2~3 级。该原油硫同位素值仅为 0.3‰,接近于共生的 H_2S 气体($-0.5\text{‰} \sim +0.5\text{‰}$),而明显低于微

生物降解的原油(10.9‰)以及储层和烃源岩中的硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(34.5‰~39.7‰)。还原硫与硫酸盐之间,硫同位素组成的明显差异,被认为是微生物硫

酸盐还原作用的产物^[22]。类似地,西加拿大盆地地下白垩统生物降解的原油,其硫同位素值随全油、芳烃组分和极性组分硫含量增高而降低(图 2)。

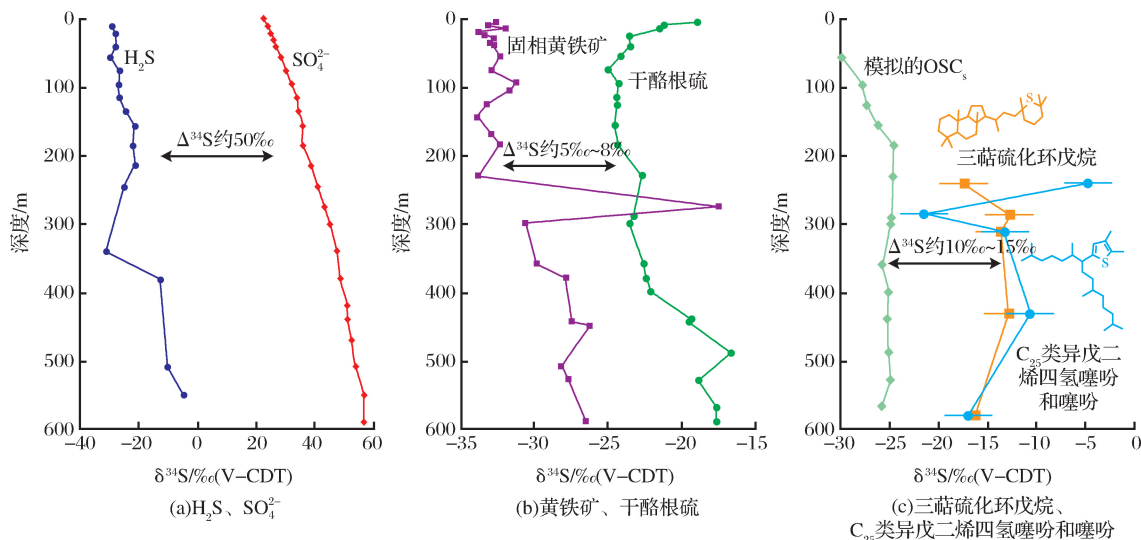


图 1 委内瑞拉 Cariaco 盆地沉积物孔隙水硫同位素组成随埋深的变化^[5,19,21]

Fig.1 Depth profiles of the S isotope composition in Cariaco Basin sediments (Venezuela)^[5,19,21]

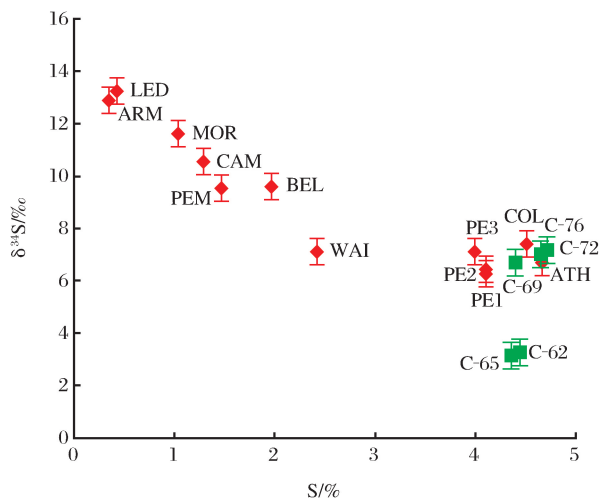


图 2 西加拿大盆地原油和岩心抽提物硫含量与硫同位素组成间关系^[23]

Fig.2 Cross plot showing relationship between sulfur content and isotopic composition of crude oils and extracts from core^[23]

但实际上,对晋县古近系—新近系高硫原油的成因还存在不同的解释。该区伴生气中 H_2S 含量高达 92%,远超过原地生物成因的量,于是,Zhang 等^[25]认为 H_2S 是 TSR 的产物,是深部 TSR— H_2S 运移而至;该区的高硫油被认为是 TSR— H_2S 并入原油中形成的^[25,26]。如果确实是 TSR 成因,那么,原油中应该能检测到硫代金刚烷和四氢噻吩,因为

在北美和塔里木盆地 TSR 改造的原油和凝析油中都检测到这些化合物^[9,27-29]。然而,在赵 7 井、赵 41-3 井和赵 39 井的高硫油中均无法检测到硫代金刚烷和四氢噻吩。我们的研究数据(尚未发表)显示,赵 7 井原油硫含量最高,其苯并噻吩硫同位素值(0.7‰~2.2‰)和二苯并噻吩的值(-2.0‰~1.5‰)最低(图 3),都分别低于赵 39 井的值(7.3‰~10.0‰和 4.3‰~5.6‰),而赵 41-3 井的值最重(16.5‰~19.4‰和 14.6‰~18.1‰)。这些结果只能说明并入的还原硫,其硫同位素值比较低,并非 TSR 成因,支持了 Cai 等^[22]的解释。

2.2 高温晚成岩热化学硫酸盐还原作用

热化学硫酸盐还原作用(TSR)是在深埋高温(>120℃)条件下,油气与硫酸盐之间所发生的氧化—还原反应^[30]:

油气 + $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{HCO}_3^- (\text{CO}_2) +$ 蚀变的油气

而最近的研究认为,TSR 更可能是 MgSO_4 或 HSO_4^- 与烃类反应的产物^[31-33]。

(1)油藏。已有研究表明,饱和烃是原油中反应活性最强的组分,TSR 将导致饱/芳值降低、原油硫含量增高^[34]、生成硫醇、四氢噻吩^[9,35,36]、硫代金刚烷^[12,27,28]和二苯并噻吩^[9]等各种含硫化合物、非含硫的金刚烷^[29]等。在 TSR 的早期,TSR— H_2S 就

会与烃类反应,生成丰富的相对不稳定的四氢噻吩和苯并噻吩,而稳定的硫代金刚烷和二苯并噻吩生成的速率则很慢,生成的量很少;这些新生成的化合物具有 TSR—H₂S 的同位素组成特征。在 TSR 之前,即 100~120℃ 条件下,来自烃源岩的四氢噻吩和苯并噻吩由于热稳定性差,已经转化为更稳定的含硫化合物,于是,在经历了 TSR 早期改造的原油或凝析油中检测到的这些不稳定化合物则主要为 TSR 成因,其硫同位组成接近于储层硬石膏和 H₂S。相反,很稳定的二苯并噻吩则主要来自烃源岩,即 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\text{四氢噻吩}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\text{苯并噻吩}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\text{硬石膏}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{二苯并噻吩}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\text{干酪根}}$ [12,37]。在 TSR 的晚期,TSR 新生成的二苯并噻吩远高于烃源岩贡献的量, $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\text{四氢噻吩}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\text{苯并噻吩}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\text{硬石膏}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\text{二苯并噻吩}}$ 。于是,可以应用这些化合物单体硫同位素组成来反映 TSR 程度。

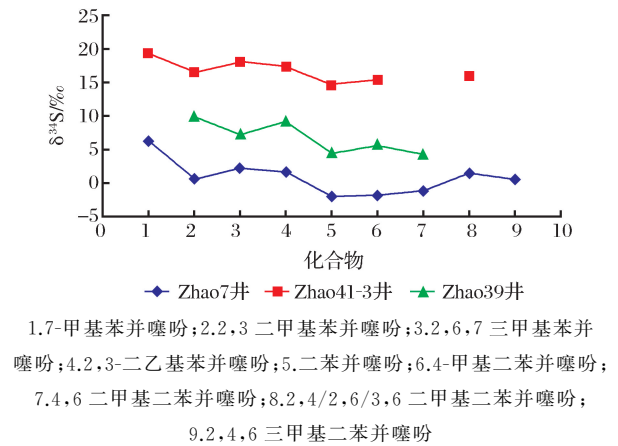


图3 晋县赵兰庄原油苯并噻吩、二苯并噻吩硫同位素组成分布特征

Fig.3 Distribution of sulfur isotopic compositions of individual benzothiophenes and dibenzothiophenes

(2)天然气藏。大量的研究显示,C₂+ 烷烃气参与了 TSR,富¹²C 烃类优先被氧化为 CO₂ 或方解石,即发生动力同位素分馏效应,导致残余(或未反应)的液态和气态烃δ¹³C 值变高,偏移的幅度因盆地而异,最高可达 10‰ [38-40]。而甲烷仅在其他烷烃气绝大部分被消耗(或干燥系数>95%)后,即 TSR 的晚期阶段才被氧化。有意思的是,在富含 TSR—H₂S 的天然气中检测到了丰富的甲硫醇、乙硫醇等化合物 [41];这些化合物是 TSR 的典型产物 [13,35],易于脱氢形成硫自由基,发生分子间的交联反应,并入储层沥青中,形成沥青大分子,沥青在“长大”,导致 TSR 改造的天然气藏储层沥青的含量远远高于非 TSR 储层,储层沥青硫同位素组成接近于 TSR—

H₂S,而碳同位素组成则明显变轻。川东北地区二叠系—三叠系天然气藏中固体沥青 S/C 值与δ¹³C 值之间具有负相关关系,且δ¹³C 值低达 -31‰,接近于乙烷、甚至甲烷的值 [13,35],很好地支持了低分子量的硫醇并入储层沥青中这一认识。实际上,北美地区储层沥青碳同位素组成因 TSR 而发生了负偏移,偏移幅度为 -5‰~-7‰ [30,42],很可能也是这一成因。这一机理并不改变固体沥青可溶抽提物中饱和烃δ¹³C 组成,但总沥青δ¹³C 值发生了负偏移。于是,在利用原油和储层沥青δ¹³C 值和δ³⁴S 值来确定原油和油裂解气的来源时,应该先恢复 TSR 改造前的同位素组成后,才能进行有效的对比。

3 烃源岩有机硫同位素组成的分布特征

迄今,对干酪根δ³⁴S 值报道很少。对我国中西部盆地埃迪卡拉(震旦)系—白垩系海相烃源岩干酪根δ³⁴S 值测试,结果显示,沉积岩中有机质δ³⁴S 值接近平行于海水硫酸盐δ³⁴S 值年代曲线(图4),两者之间的平均差值约为 18‰;反映了有机硫δ³⁴S 值受海水年代或当时海水硫酸盐δ³⁴S 值的控制,以及细菌将硫酸盐还原为 H₂S 过程中的平均分馏效应

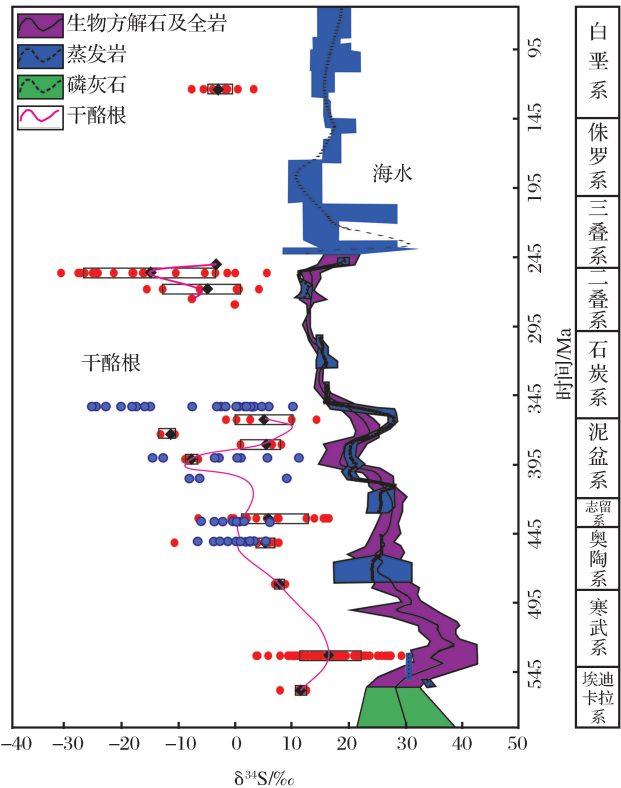


图4 干酪根有机硫同位素值随海水年代的变化及与海水对比

Fig.4 Variation of kerogen δ³⁴S values with deposition age in comparison with that of seawater curve

(18‰)。但是,对于某一具体地层单元而言,有机硫同位素值可以变化很大。

我们认为,这主要受控于微生物将硫酸盐还原为 H_2S 过程中硫酸盐供给体系的开放与封闭等因素控制^[17,43]。最近研究还发现,个别样品干酪根的硫同位素组成高于共生的黄铁矿,其中的有机硫可能部分来自重晶石,是烃源岩中 TSR 的产物^[43]。Ardakani 等^[44]报道了西加拿大盆地中更为典型的烃源岩 TSR 例子。

4 油气生成过程中,有机硫同位素分馏效应

一般认为,烃源岩干酪根裂解为石油、石油裂解为天然气过程中,轻同位素 $^{32}S-S-C-^{32}S$ 弱键优先断裂,所生成的流体富 ^{32}S 而裂解残余的有机质富 ^{34}S ,存在硫同位素动力分馏效应。然而,与碳元素略有不同的是,硫的化学性质非常活泼,在封闭体系中有有机质裂解所产生的 H_2S 易于与其他硫存在形式达成同位素平衡^[45]。国外一些盆地实例研究^[6-8]以及封闭体系下有水、无水热解实验模拟^[46,47]都显示,原油与其源岩干酪根 $\delta^{34}S$ 差值 $<2\text{‰}$;说明在封闭体系中干酪根的裂解作用不会发生明显的硫同位素分馏效应。

与之相对应,笔者等发现世界各地原油 $\delta^{34}S$ 值大体上平行于海水 $\delta^{34}S$ -年代曲线(图5)。这一分布特征表明,多数可生成规模石油的源岩,其有机硫

同位素组成主要受控于沉积时期海水的硫酸盐 $\delta^{34}S$ 值,或其烃源岩沉积年代,而受沉积环境影响小;同时,在干酪根裂解为石油以及后期油藏中油裂解作用过程中,均没有发生明显的硫同位素分馏效应,有机硫同位素组成受成熟度影响小。这似乎说明 $\delta^{34}S$ 值可以很好地应用于高成熟油与源岩之间的对比。但是,实测显示,这种方法在有些盆地是失效的。经过深入研究后,Cai 等^[17]提出,未受 TSR 或 BSR 改造过的有机硫 $\delta^{34}S$ 值特别适合于研究快速埋藏、快速生烃盆地中原油的来源。在这样的盆地中,干酪根快速地裂解为原油和少量硫化氢,且在幕次性地排烃之前,原油和硫化氢仍然处在封闭的裂解体系。这个过程可与封闭体系模拟实验类比,也应不发生或仅发生很小的硫同位素分馏效应。

5 硫同位素应用于油、气与源岩对比

塔里木盆地和四川盆地在古生代属于快速埋藏的盆地^[11,13,14,17,33,57]。于是,可以应用有机硫同位素来进行油-源岩、气-源岩对比研究。但是,无论是塔中地区寒武系-奥陶系,还是川东地区长兴组-飞仙关组油气藏都发生了 TSR,原油和储层沥青的硫含量和硫同位素值都发生了变化。所以,只有利用未受 TSR 改造的原油或沥青,或者通过回归分析恢复 TSR 前的原油和沥青的地球化学组成,才能结合其他指标来进行综合对比研究。

5.1 塔里木盆地寒武系-奥陶系原油的来源

对于塔里木盆地而言,以前一致认为,YM2 井下奥陶统原油具有相对低的 $\delta^{13}C$ 值、规则甾烷 $C_{27} > C_{28} < C_{29}$ (即“V”型)分布这一特征,是来自中上奥陶统烃源岩的典型特征;而 TZ62 井志留系和 TD2 井寒武系原油则相反, $\delta^{13}C$ 值相对较高、规则甾烷 $C_{27} > C_{28} \approx C_{29}$ (即“L”型)分布是来自寒武系烃源岩的产物。但是,这一传统的认识受到了以下事实的挑战:

(1)Cai 等^[11]发现肖尔布拉克和苏盖特布拉克剖面下寒武统黑色页岩干酪根 $\delta^{13}C$ 值为 $-34.1\text{‰} \sim -35.3\text{‰}$,饱和烃和芳烃 $\delta^{13}C$ 值均介于 $-31.4\text{‰} \sim -32.6\text{‰}$ 之间,规则甾烷具有“V”型分布特征。这说明寒武系存在 2 套有机相不同的烃源岩,其中一套烃源岩与 YM2 井原油可以很好地进行对比。显然,新的发现表明,基于生物标志化合物和碳同位素组成,不能确定 YM2 井原油的来源。

(2)Jia 等^[58]发现,TZ62 井志留系和 TD2 井寒武系原油具有很低的氢同位素值,这一特征反映了

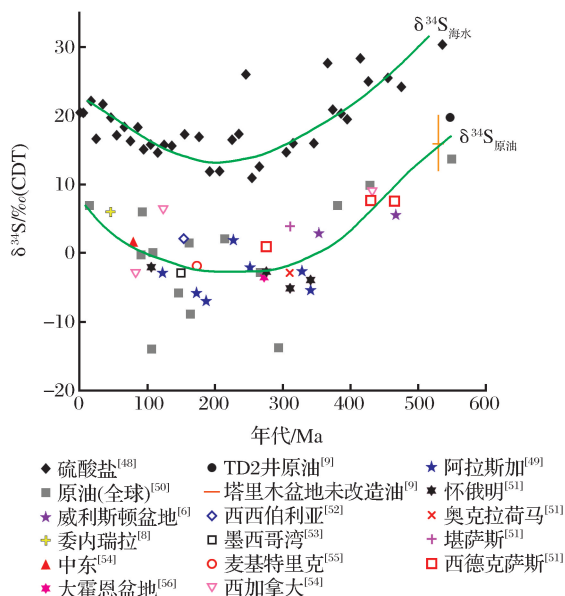


图5 世界各地原油 $\delta^{34}S$ 值与其烃源岩沉积年代的关系

Fig.5 Variation of worldwide oil $\delta^{34}S$ values with its parent source rock depositional age

烃源岩沉积环境为淡水或冰冷气候条件,与寒武纪温热海洋环境并不匹配,而与下伏南沱组冰期沉积环境相匹配。原油的来源有待于进一步研究。

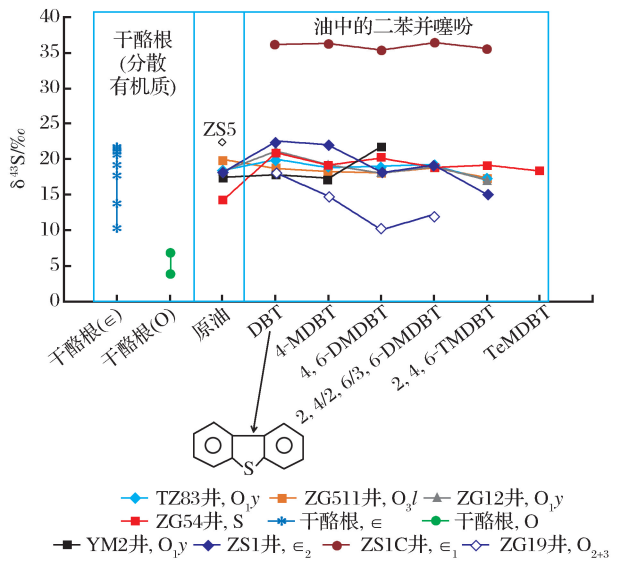


图6 塔里木盆地寒武系—奥陶系干酪根与全油及其中二苯并噻吩 $\delta^{34}\text{S}$ 值对比^[11]

Fig.6 Comparison of bulk crude oils and their individual dibenzothiophenes $\delta^{34}\text{S}$ values with the potential parent kerogens from the Cambrian and Ordovician in the Tarim Basin^[11]

(3)有机硫同位素测试结果表明,所有分析测试的全油及其中二苯并噻吩 $\delta^{34}\text{S}$ 值与寒武系干酪根之间可以很好地进行对比(图6)。同时,中深1井中寒武统盐间产出的轻油也具有相对低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值、“V”型规则甾烷分布,很好地说明原油来自下伏下寒武统烃源岩,而不可能从上奥陶统“倒灌”下来,因为该区并没有大断裂错断导致两者直接对接。笔者等的这一成果得到了Huang等^[59]的有力支持。Huang等^[59]评述了应用于该区油源对比的方法,认为以前在进行油源对比时,大多没有考虑热液、TSR等次生变化的影响,同时质疑了包裹体中不同期次油提取的有效性等问题;在剔除了可疑的对比方法后,也认为塔里木盆地寒武系—奥陶系原油来自寒武系烃源岩。

5.2 川东北地区长兴组和飞仙关组天然气的来源

塔里木盆地地下古生界有机硫同位素可应用于油—源岩对比,说明在快速埋藏的盆地或相对封闭的体系中干酪根裂解成液态烃,液态烃在运移过程中,以及成藏后在不发生TSR或BSR的油气藏中,硫同位素都不发生明显的分馏效应或变化。同样地,在快速埋藏的盆地中,油裂解为储层沥青和气过

程中,也可能没有发生明显的硫同位素分馏效应,于是,有可能利用烃源岩干酪根与储层沥青的 $\delta^{34}\text{S}$ 值来确定天然气的来源。

川东北地区普光气田、罗家寨气田和渡口河气田以及盘龙洞露头剖面长兴组和飞仙关组储层沥青都已经受到了TSR的改造,储层沥青硫/碳值增高、 $\delta^{34}\text{S}$ 值增大,并因为甲硫醇或乙硫醇的并入而导致碳同位素发生了负偏移^[13],于是这些参数都不能用于确定储层沥青及伴生天然气的来源。有幸的是,笔者等采集到了YB101井飞仙关组和TD10井长兴组的储层沥青,与之伴生的天然气 H_2S 含量低于0.2%。尽管这2口井没有测试 H_2S 的硫同位素组成,但是,福成寨构造带成16井飞仙关组 H_2S 含量为0.1%, $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ 值为-6‰,表明这些低含量的 H_2S 为干酪根或油裂解过程中新生成的,非TSR成因,因此,YB101井和TD10井储层沥青的硫和碳同位素组成并不受TSR改造。硫和碳同位素组成关系图(图7)显示,这些沥青与宣汉—巴中地区龙潭组(P_3l)烃源岩和一些大隆组(P_3d)烃源岩干酪根可以对比,而与下志留统和下寒武统烃源岩不可对比;

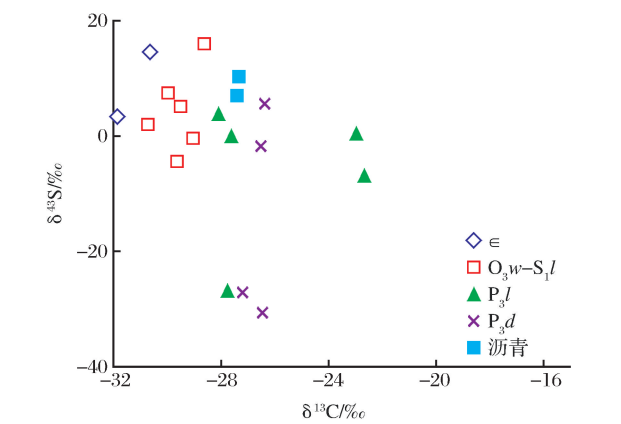


图7 川东北储层沥青与潜在烃源岩干酪根硫碳同位素对比^[14]

Fig.7 Comparison of solid bitumens and the potential source rock kerogens from northeast Sichuan Basin^[14]

说明沥青最可能来自 P_3l 烃源岩或 P_3d 烃源岩。究竟来自哪一套,需要进一步从生物标志化合物方面加以限定。笔者等发现普光气田及其以东的气田(包括罗家寨气田和渡口河气田等)储层沥青可溶抽提物不含芳基类异戊二烯烷烃,与 P_3l 烃源岩可以对比;而不同于 P_3d 。相反,普光气田以西的气田(包括元坝气田和河坝气田等)储层沥青则检测出芳基类异戊二烯烷烃,因此,笔者等提出西部的储层沥

青具有 P_3I 或下志留统烃源岩生成的油的贡献或污染。

6 结语

近 10 年,得益于富有机质总有机硫、单体有机含硫化合物研究的进步,有机硫同位素已经在确定有机硫形成时间、分析低温浅埋油藏和高温深埋油气藏中有机硫形成机理等方面取得了较大的进展。主要根据有机硫同位素组成,结合碳同位素和生物标志化合物分析,认为塔里木盆地古生界原油来自下寒武统烃源岩,而川东北地区东部长兴组和飞仙关组天然气和储层沥青来自龙潭组烃源岩,显示了有机硫同位素组成可以应用于研究油气源对比等。有机硫同位素组成在油气来源和演化研究方面具有很好的应用前景。

参考文献 (References)

- [1] Canfield D E, Raiswell R. The evolution of the sulfur cycle[J]. *American Journal of Science*, 1999, 299(7): 697-723.
- [2] Bottrell S H, Newton R J. Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes[J]. *Earth-Science Reviews*, 2006, 75(1-4): 59-83.
- [3] Bottrell S H, Mortimer R J G, Davies I M, *et al.* Sulphur cycling in organic-rich marine sediments from a Scottish fjord[J]. *Sedimentology*, 2009, 56(4): 1159-1173.
- [4] Werne J P, Hollander D J, Behrens A, *et al.* Timing of early diagenetic sulfurization of organic matter: A precursor-product relationship in Holocene sediments of the anoxic Cariaco Basin, Venezuela [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(10): 1741-1751.
- [5] Werne J P, Lyons T W, Hollander D J, *et al.* Reduced sulfur in euxinic sediments of the Cariaco Basin: Sulfur isotope constraints on organic sulfur formation[J]. *Chemical Geology*, 2003, 195(1-4): 159-179.
- [6] Thode H G. Sulfur isotope ratios in petroleum research and exploration: Williston Basin[J]. *AAPG Bulletin*, 1981, 65(9): 1527-1535.
- [7] Orr W L. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(1): 499-516.
- [8] Manowitz B, Krouse H R, Barker C, *et al.* Sulfur Isotope Data Analysis of Crude Oils from the Bolivar Coastal Fields (Venezuela)[C]. *ACS Symposium Series*, 1990: 592-612.
- [9] Cai C F, Zhang C M, Cai L L. Origins of Palaeozoic oils in the Tarim Basin: Evidence from sulfur isotopes and biomarkers[J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3/4): 197-210.
- [10] Cai C F, Li K K, Zhu Y M, *et al.* TSR origin of sulfur in Permian and Triassic reservoir bitumen, east Sichuan Basin, China[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(9): 871-878.
- [11] Cai C F, Zhang C M, Worden R H, *et al.* Application of sulfur and carbon isotopes to oil-source rock correlation: A case study from the Tazhong area, Tarim Basin, China[J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 83-84: 140-152.
- [12] Cai C F, Amrani A, Worden R H, *et al.* Sulfur isotopic compositions of individual organosulfur compounds and their genetic links in the Lower Paleozoic petroleum pools of the Tarim Basin, NW China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 182: 88-108.
- [13] Cai C F, Xiang L, Yuan Y Y, *et al.* 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[J]. *Organic Geochemistry*, 2017, 105: 1-12.
- [14] Cai C F, Xu C L, He W X, *et al.* Biomarkers and C and S isotopes of the Permian to Triassic solid bitumen and its potential source rocks in NE Sichuan Basin[J]. *Geofluids*, 2017(3): 1-14.
- [15] Dinur D, Spiro B, Aizenshtat Z. The distribution and isotopic composition of sulfur in organic-rich sedimentary rocks[J]. *Chemical Geology*, 1980, 31(1/2): 37-51.
- [16] Goldberg T, Strauss H, Guo Q J, *et al.* Reconstructing marine redox conditions for the early Cambrian Yangtze Platform: Evidence from biogenic sulphur and organic carbon isotopes[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 254(2): 175-193.
- [17] Cai C F, Li K K, Ma A L, *et al.* Distinguishing Cambrian from Upper Ordovician source rocks: Evidence from sulfur isotopes and biomarkers in the Tarim Basin[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(7): 755-768.
- [18] Adam P, Philippe E, Albrecht P. Photochemical sulfurization of sedimentary organic matter: A widespread process occurring at early diagenesis in natural environments? [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(2): 265-271.
- [19] Werne J P, Lyons T W, Hollander D J, *et al.* Investigating pathways of diagenetic organic matter sulfurization using compound-specific sulfur isotope analysis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(14): 3489-3502.
- [20] Lewan M D. Sulphur-radical control on petroleum formation rates[J]. *Nature*, 1998, 391(6663): 164-166.
- [21] Amrani A. Organosulfur compounds: Molecular and isotopic evolution from biota to oil and gas[J]. *Annual Review of Earth & Planetary Sciences*, 2014, 42(1): 733-768.
- [22] Cai C F, Worden R H, Wolff G A, *et al.* Origin of sulfur rich oils and H_2S in Tertiary lacustrine sections of the Jinxian Sag, Bohai Bay Basin, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(7): 1427-1444.
- [23] Méhay S, Adam P, Kowalewski I, *et al.* Evaluating the sulfur isotopic composition of biodegraded petroleum: The case of the western Canada sedimentary basin[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(4): 531-545.
- [24] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The Biomarker Guide, Second Edition Volume II. Biomarkers & Isotopes in

- Petroleum Systems & Earth History [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005: 645-708.
- [25] Zhang S C, Zhu G Y, Liang Y B, *et al.* Geochemical characteristics of the Zhaolanzhuang sour gas accumulation and thermochemical sulfate reduction in the Jixian Sag of Bohai Bay Basin[J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(12): 1717-1730.
- [26] Li M, Zhang S, Jiang C, *et al.* Two-dimensional gas chromatograms as fingerprints of sour gas-associated oils[J]. Organic Geochemistry, 2008, 39(8): 1144-1149.
- [27] Hanin S, Adam P, Kowalewski I, *et al.* Bridgehead alkylated 2-thiaadamantanes: novel markers for sulfurisation processes occurring under high thermal stress in deep petroleum reservoirs[J]. Chemical Communications, 2002, 33(49): 1750.
- [28] Wei Z, Moldowan J M, Fago F, *et al.* Origins of thiadimondoids and diamondoidthiols in petroleum[J]. Energy Fuels, 2007, 21(6): 3431-3436.
- [29] Cai C F, Xiao Q L, Fang C C, *et al.* The effect of thermochemical sulfate reduction on formation and isomerization of thiadimondoids and diamondoids in the Lower Paleozoic petroleum pools of the Tarim Basin, NW China[J]. Organic Geochemistry, 2016, 101: 49-62.
- [30] Machel H G, Krouse H R, Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction [J]. Applied Geochemistry, 1995, 10(4): 373-389.
- [31] Ma Q S, Ellis G S, Amrani A, *et al.* Theoretical study on the reactivity of sulfate species with hydrocarbons[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(18): 4565-4576.
- [32] Zhang T W, Amrani A, Ellis G S. Experimental investigation on thermochemical sulfate reduction by H₂S initiation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(14): 3518-3530.
- [33] Cai C F, He W X, Jiang L, *et al.* Petrological and geochemical constraints on porosity difference between Lower Triassic sour and sweet-gas carbonate reservoirs in the Sichuan Basin [J]. Marine and Petroleum Geology, 2014, 56: 34-50.
- [34] Manzano B K, Fowler M G, Machel H G. The influence of thermochemical sulphate reduction on hydrocarbon composition in Nisku reservoirs, Brazeau river area, Alberta, Canada [J]. Organic Geochemistry, 1997, 27(7/8): 507-521.
- [35] 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(1/2): 39-57.
- [36] Li S M, Shi Q, Pang X Q, *et al.* Origin of the unusually high dibenzothiophene oils in Tazhong-4 Oilfield of Tarim Basin and its implication in deep petroleum exploration[J]. Organic Geochemistry, 2012, 48(7): 56-80.
- [37] Amrani A, Deev A, Sessions A L, *et al.* The sulfur-isotopic compositions of benzothiophenes and dibenzothiophenes as a proxy for thermochemical sulfate reduction[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 84(4): 152-164.
- [38] Krouse H R, Vial C A, Eliuk L S, *et al.* Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs [J]. Nature, 1988, 333(6172): 415-419.
- [39] Pan C C, Yu L P, Liu J Z. Chemical and carbon isotopic fractionations of gaseous hydrocarbons during abiogenic oxidation[J]. Earth & Planetary Science Letters, 2006, 246(1-2): 70-89.
- [40] Cai C F, Zhang C M, He H, *et al.* Carbon isotope fractionation during methane-dominated TSR in east Sichuan Basin gas-fields, China: A review [J]. Marine & Petroleum Geology, 2013, 48: 100-110.
- [41] Liu Quanyou, Jin Zhijun, Wu Xiaoqi, *et al.* Discussion on the genesis of sulfide in H₂S natural gas in Sichuan Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(1): 33-38.
- 刘全有, 金之钧, 吴小奇, 等. 四川盆地含 H₂S 天然气中硫化物成因探讨[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(1): 33-38.
- [42] Sassen R. Geochemical and carbon isotopic studies of crude oil destruction, bitumen precipitation, and sulfate reduction in the deep Smackover Formation [J]. Organic Geochemistry, 1988, 12(4): 351-361.
- [43] Cai C F, Xiang L, Yuan Y Y, *et al.* Marine C, S and N biogeochemical processes in the redox-stratified Early Cambrian Yangtze ocean [J]. Journal of the Geological Society (London), 2015, 172 (3): 390-406.
- [44] Ardakani O H, Chappaz A, Sanei H, *et al.* Effect of thermal maturity on remobilization of molybdenum in black shales [J]. Earth & Planetary Science Letters, 2016, 449: 311-320.
- [45] Seewald J S. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: Constraints from mineral buffered laboratory experiments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(10): 1641-1664.
- [46] Idiz E F, Tannenbaum E, Kaplan I R. Pyrolysis of High-sulfur Monterey Kerogens [C]. ACS Symposium Series, 1990: 575-591.
- [47] Amrani A, Lewan M D, Aizenshtat Z. Stable sulfur isotope partitioning during simulated petroleum formation as determined by hydrous pyrolysis of Ghareb Limestone, Israel [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(22): 5317-5331.
- [48] Claypool G E, Holser W T, Kaplan I R, *et al.* The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation [J]. Chemical Geology, 1980, 28: 199-260.
- [49] Premuzic E T, Gaffney J S, Manowitz B. The importance of sulfur isotope ratios in the differentiation of Prudhoe Bay crude oils [J]. Journal of Geochemical Exploration 1986, 26: 151-159.
- [50] Engel M H, Zumberge J E. Secular change in the stable sulfur isotope composition of crude oils relative to marine sulfates and sulfides [C]// Abstracts of International Meeting of Organic Geochemistry 2007, September 19-24, O38, Torquay, UK, 2007: 523-524.
- [51] Thode H G, Monster J, Dunfort B. Sulphur isotope abundance in petroleum and associated Materials [J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1958, 42: 2619-2641.

- [52] Lur'e M A, Schmidt F K. Carbon and sulfur isotopes as geochemical keys to the origin of petroleum[J]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2009, 45(3): 189-192.
- [53] Wei Z B, Walters C C. *et al.* Thiadimondoids as proxies for the extent of thermochemical sulfate reduction[J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 44: 53-70.
- [54] Aizenshat Z, Amrani A. Significance of $\delta^{34}\text{S}$ and evaluation of its impact on sedimentary organic matter: II. Thermal changes of type II-S kerogens catagenetic stage controlled mechanisms. Study and conceptual overview[C]// Hill R J, *et al.* eds., *Geochemical Investigations: A tribute to Isaac R. Kaplan*, Special Publication 8, Geochemical Society, 2004: 35-50.
- [55] Gaffney J S, Premuzic E T, Manowitz B. On the usefulness of sulfur isotope ratios in crude oil correlations[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, 44: 135-139.
- [56] Orr W L. Changes in the sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum Maturation- study of Big Horn Basin Paleozoic oil[J]. *AAPG Bulletin*, 1974, 58: 2295-2318.
- [57] Hao F, Guo T L, Zhu Y M, *et al.* Evidence for multiple stages of oil cracking and thermochemical sulfate reduction in the Puguang Gas Field, Sichuan Basin, China[J]. *AAPG Bulletin*, 2008, 92(5): 611-637.
- [58] Jia W L, Wang Q L, Peng P A, *et al.* Isotopic compositions and biomarkers in crude oils from the Tarim Basin: Oil maturity and oil mixing[J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 57(4): 95-106.
- [59] Huang H, Zhang S, Su J. Palaeozoic oil-source correlation in the Tarim Basin, NW China: A review[J]. *Organic Geochemistry*, 2016, 94: 32-46.

Application of organic sulfur isotopic composition to petroleum origin and evolution: A review

Cai Chun-fang^{1,2}

(1. Key Lab of Petroleum Resources, Institute of Geology and Geophysics, CAS, Beijing 100029, China;

2. College of Earth Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Organic sulfur geochemistry was poorly understood until significant advances in sulfur contents and isotopic composition measurement methods recently, however, few systematical review and summary has been published. This paper is to review the advance in the origin of organic sulfur in sediment and its application to petroleum origin and evolution. (1) Organic sulfur isotopic compositions are found to show a secular change with its depositional ages roughly parallel to the seawater sulfate $\delta^{34}\text{S}$ -age trend; (2) organic sulfur compounds can be newly generated in the petroleum reservoirs by incorporating H_2S of an origin of bacterial sulfate reduction (BSR) or thermochemical sulfate reduction (TSR) into hydrocarbons. TSR-altered petroleum contains high thiadimondoids and has bulk and individual compounds $\delta^{34}\text{S}$ values close to those of anhydrite in the reservoirs. In contrast, BSR-altered oils contain no detectable thiadimondoids and have lightest bulk and individual compound $\delta^{34}\text{S}$ values in the oil with the highest sulfur content. Thus BSR-altered oils can be distinguished from TSR-altered ones; (3) organic sulfur isotopic compositions can be used for oil-source rock and solid bitumen-source rock correlation purposes only for oils and solid bitumen not altered by BSR or TSR and for source rocks which were rapidly buried during oil generation and cracking. Tarim Basin was rapidly buried and hydrocarbon was generated during the Cambrian to Ordovician, among which a part of oils not altered by TSR show bulk $\delta^{34}\text{S}$ values from $+14.8\text{‰}$ to $+23.3\text{‰}$ ($n=16$) and averaged DBTs from $+13.5\text{‰}$ to $+21.6\text{‰}$ ($n=6$), being close to those of kerogens from the Lower Cambrian source rocks (from $+10.4\text{‰}$ to $+21.6\text{‰}$, $n=15$). Based on these results along with carbon isotopes and biomarkers, these oils are considered to have been derived from the Lower Cambrian. The other case from the Northeast Sichuan Basin, where non-TSR altered solid bitumens in the Changxin and Feixianguan formations show $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values from $+5.8\text{‰}$ to $+9.6\text{‰}$ and from -25.1‰ to -27.3‰ , respectively, and there is no detectable aryl isoprenoids in the extractable organic matter. These features are well correlated with Upper Permian Longtan Fm. mudstone source rock in the Bazhong-Dazhou area, suggesting that the oil prior to being cracked to the solid bitumen and natural gases were derived from Longtan Formation. These results show that organic sulfur may have a good application prospect.

Key words: Sulfur isotopes; Organic matter; Individual compounds; Thermochemical sulfate reduction; Petroleum and source rock correlation; Petroleum alteration