

引用: 周瑞, 扈永杰, 张洪, 等. 波斯湾扎格罗斯盆地北段二叠系—新生界 H_2S 成因及分布规律 [J]. 中国石油勘探, 2023, 28(5): 109-116.

Zhou Rui, Hu Yongjie, Zhang Hong, et al. Genesis and distribution law of H_2S in the Permian-Cenozoic in the north section of Zagros Basin, Persian Gulf [J]. China Petroleum Exploration, 2023, 28(5): 109-116.

波斯湾扎格罗斯盆地北段二叠系—新生界 H_2S 成因及分布规律

周瑞 扈永杰 张洪 胡俊峰 卢福长 刘子煊 郑逸娴 张红霖

(中国石化集团国际石油勘探开发有限公司)

摘要: 波斯湾扎格罗斯盆地碳酸盐岩含有丰富油气资源, 但 H_2S 成因规律复杂。通过岩石学、流体包裹体测温 and 同位素地球化学等手段分析, 厘清了该盆地北段的 H_2S 成因和分布规律。分析认为: 新生界和白垩系, 石膏、硬石膏和重晶石发育, H_2S 含量较低 ($<5\%$), H_2S 与硬石膏间的硫同位素分馏较大。这指示较高程度的细菌硫酸盐还原作用 (BSR)。此外, 白垩系部分储层发生干酪根热裂解作用, 导致其 H_2S 含量一定程度增高。侏罗系—二叠系埋藏深, 硫酸盐矿物发育, 且方解石胶结物内可见烃类包裹体。 H_2S 含量高 (最大约 40%), 且与硫酸盐矿物的硫同位素分馏较小。方解石的碳同位素受烃类等有机质的并入影响, 存在明显的负漂 (-10%)。这指示其以热化学硫酸盐还原作用为主 (TSR)。多种成因类型也导致 H_2S 含量在不同区块间的差异。

关键词: 扎格罗斯盆地; 深层碳酸盐岩; H_2S 成因; BSR; TSR

中图分类号: TE125.1 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1672-7703.2023.05.009

Genesis and distribution law of H_2S in the Permian-Cenozoic in the north section of Zagros Basin, Persian Gulf

Zhou Rui, Hu Yongjie, Zhang Hong, Hu Junfeng, Lu Fuchang, Liu Zixuan, Zheng Yixian, Zhang Honglin

(Sinopec International Petroleum Exploration and Production Corporation)

Abstract: There are abundant oil and gas resources in carbonate rocks in Zagros Basin, but the genesis of H_2S is complex. The petrology, homogenization temperature of fluid inclusions and isotopes are analyzed to identify the genesis and distribution law of H_2S . The study results show that gypsum, anhydrite and barite are well developed in the Cretaceous and Cenozoic, H_2S contents ($<5\%$) are low and sulfur isotopic fractionation is large between H_2S and anhydrite, which indicate a high degree of bacterial sulfate reduction (BSR). In addition, thermal degradation of organic kerogen occurred in part of the Cretaceous reservoir, leading to the increase of H_2S content to a certain extent. The sulfate minerals are well developed in the Jurassic-Permian reservoirs with a great burial depth, and hydrocarbon inclusions are observed in calcite cements. H_2S contents are high (up to 40%) and the sulfur isotopic fractionation is large between H_2S and sulfate. Affected by the mixture of organic matter such as hydrocarbons, the carbon isotope of calcite shows a distinctly negative drift (-10%). These suggest that thermochemical sulfate reduction was dominant. Multiple genetic types led to differences in H_2S contents in various blocks.

Key words: Zagros Basin, deep carbonate rocks, H_2S genesis, bacterial sulfate reduction, thermochemical sulfate reduction

基金项目: 国家科技重大专项“中東中亚富油气区勘探开发关键技术”(2008ZX05031)。

第一作者简介: 周瑞 (1972—), 男, 吉林永吉人, 博士, 2001年毕业于中国科学院地质与地球物理研究所, 高级工程师, 现主要从事石油地质综合研究及油气勘探方面的工作。地址: 北京市朝阳区惠新东街甲6号, 邮政编码: 100029。E-mail: rzhou.sipc@sinopec.com

通信作者简介: 扈永杰 (1992—), 男, 山东东营人, 博士, 2021年毕业于中国科学院地质与地球物理研究所, 高级工程师, 现主要从事碳酸盐岩储层、油气勘探和碳达峰方面的工作。地址: 北京市朝阳区惠新东街甲6号, 邮政编码: 100029。E-mail: yjhu.sipc@sinopec.com

收稿日期: 2022-12-20; 修改日期: 2023-06-08

0 引言

深层(>4000m)碳酸盐岩储层已是近年来的国内外重点勘探领域,层位以古生界和中生界为主^[1-3]。典型实例包括波斯湾扎格罗斯盆地、德国 Lower Saxony 盆地二叠系^[4]、阿布扎比 Khuff 气田二叠系^[5]和中国四川盆地震旦系灯影组^[6-10]。扎格罗斯盆地含有丰富的油气资源,截至2023年初,该盆地西部和南部待开采石油储量为 $425 \times 10^6 \text{ bbl}$,天然气可采储量为 $91770 \times 10^8 \text{ m}^3$,凝析油可采储量为 $169 \times 10^6 \text{ bbl}$ ^[11]。该盆地富含 H_2S ,深层 H_2S 含量达40%~60%。虽然高浓度 H_2S 可提高储层孔隙度,但也会危害生命财产。因此,明确扎格罗斯盆地 H_2S 的成因和分布规律,可为该盆地油气勘探开发选区和新项目评价提供指导意见,减少新项目评价过程中的经济不确定性、降低相关风险。

H_2S 成因包括地幔来源、碳酸盐岩的高温降解、干酪根热裂解作用、细菌硫酸盐还原作用(BSR, Bacterial Sulfate Reduction)和热化学硫酸盐还原作用(TSR, Thermochemical Sulfate Reduction)^[12-15]。其中,干酪根热裂解作用是指在高温下,含S干酪根或石油被热解,生成少量 H_2S 。BSR一般发生在低温条件下(<80℃),在高达110℃条件下也发现了某些硫酸盐还原菌的存在。TSR过程中,溶于水的烃类与水溶相硫酸盐在大于120℃条件下发生反应。BSR和TSR反应式可简化为:烃类+ $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow$ 蚀变烃类+固体沥青+方解石+ H_2S 。

虽然前人已经通过岩石学、同位素地球化学、生物标志化合物及流体包裹体方法研究扎格罗斯盆地储层 H_2S 成因,但仍存在未解决的问题。如Zahmatkeshan等认为扎格罗斯盆地北段Sarvak油气田白垩系 H_2S 是干酪根热裂解成因,但其含量高达11.8%^[16],这明显超过热裂解成因上限。此外,关于支持扎格罗斯盆地 H_2S 成因的岩石学证据和 H_2S 分布规律的报道相对较少。

为解决上述问题,本文以扎格罗斯盆地(北段为主)二叠系—新生界碳酸盐岩油气田为重点研究对象,通过岩石学、流体包裹体测温 and 同位素地球化学等手段,并结合前人资料,阐明 H_2S 成因,厘定 H_2S 在纵向上随深度(或层位)及平面上随区块的分布规律;明确其控制因素,为扎格罗斯盆地新项目评价和勘探开发提供理论支撑。

1 地质背景

扎格罗斯盆地位于阿拉伯板块与欧亚板块交界处,北西—南东向长约2300km,北东—南西向宽100~300km,面积约为 $50 \times 10^4 \text{ km}^2$ (图1)。扎格罗斯盆地主要包括伊朗西南部、伊拉克东北部、叙利亚东北部及土耳其南部,其北段主要是指基尔库克附近,包括伊拉克东北部和伊朗西南部。该盆地主要经历二叠纪—三叠纪弧后伸展和侏罗纪—早白垩世被动大陆边缘。自晚白垩世开始,板块边界从被动大陆边缘转换成活动大陆边缘^[17],并沉积大套海相碳酸盐岩、膏盐岩和泥页岩。扎格罗斯山前缘断裂带和高扎格罗斯断裂带将盆地自西南向东北划分为前渊带、简单褶皱带和山前冲断带共3个构造带。

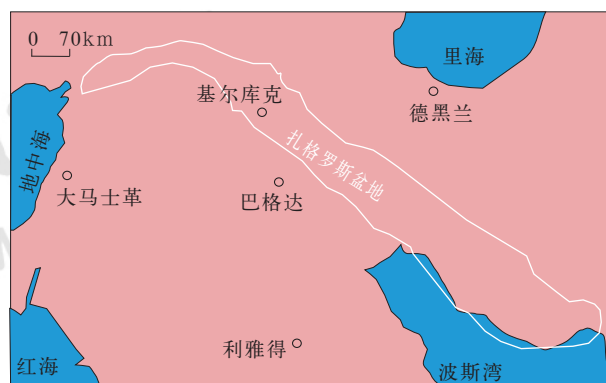


图1 扎格罗斯盆地位置图

Fig.1 Location of Zagros Basin

扎格罗斯盆地烃源岩主要包括下白垩统、中侏罗统和志留系等烃源岩。其中,志留系Gahkum组泥岩贡献近12.8%油气可采储量,而下白垩统Kazhdumi组泥岩贡献约55.2%油气可采储量^[17]。深部储层岩性以碳酸盐岩为主,主要包括上二叠统、下三叠统、侏罗系和白垩系(图2)。盖层以蒸发岩以及各层内的致密岩层为主^[18]。圈闭类型以背斜为主,断层下盘断鼻构造也可局部成藏。

扎格罗斯盆地埋藏史如图3所示^[19]。志留系、泥盆系和石炭系沉积后,该盆地进入缓慢埋藏阶段。二叠系沉积后,地层以持续性埋深为主,但受区域构造运动和海平面升降的影响,发育不整合。在三叠系和侏罗系交界处以及白垩系内部,扎格罗斯盆地发育区域性不整合。地层随后持续埋深至中新世,并达到最大埋藏深度,约为6000m。在中新世后,地层抬升,经历短暂的剥蚀,直至目前的埋藏深度。

2 实验方法

2.1 岩石学

本研究共收集约 130 块二叠系到新生界样品的实验数据，主要分布范围是扎格罗斯盆地北部。样品岩性以碳酸盐岩为主，少量为泥岩和膏盐岩。光学显微观察所用仪器为 Zeiss 和 Leica 型号光学显微镜。为区分方解石和白云石矿物，部分薄片用茜素红和铁氰化钾的混合试剂进行染色。阴极发光观察所用仪器是 Reliontron III 阴极发光显微镜，仪器参数为：阴极光束电压 16.3kV，电子枪电流 325μA，束斑直径 4mm。荧光观察所用仪器为 ZEISS Axioscope A1 A Pol，用于识别烃类包裹体。扫描电镜（SEM）观察所用仪器为 FEI Nova NanoSEM 450，仪器参数如下：加速电压 15kV，探头的工作距离 5.5~6.5mm，倾角 0°。

2.2 地球化学

二叠系—新生界硬石膏、重晶石、黄铁矿硫同位素测试仪器是德国 Finnigan MAT 252 同位素质谱仪。数据主要收集于文献 [20–26]。H₂S 的硫同位素测试过程为：先经乙酸镉冲洗，转化为 CdS；随后，其与 Cu₂O 按照 1：10 比例混合后，在 1100℃ 高温下转变为 SO₂ 气体；之后，被转换为 BaSO₄，其与 V₂O₅ 和 SiO₂ 进一步反应；最后，用 MAT251 同位素质谱仪进行测试。硫同位素数值以 V–CDT 给出。

流体包裹体显微测温所用仪器是 ZEISS Axioskop 40A Pol 显微镜，配有 Linkam THM600/TS90 型冷热台。冰点温度（*T_m*）和均一温度（*T_h*）的测试精度分别为 ±0.1℃ 和 ±1℃。

3 实验结果

3.1 岩石学

扎格罗斯盆地北段二叠系—新生界碳酸盐岩储层岩性包括白云岩和石灰岩。其中，三叠系和侏罗系以白云岩为主，而白垩系和新生界以石灰岩为主。研究区发育的白云岩类型有：微生物白云岩、晶粒白云岩、颗粒白云岩和泥晶白云岩，石灰岩包括：颗粒灰岩、泥粒灰岩、粒泥灰岩和泥灰岩。其中，微生物白云岩可进一步分为纹层石白云岩、叠层石白云岩和凝块石白云岩。晶粒白云岩根据晶体大小，进一步划分

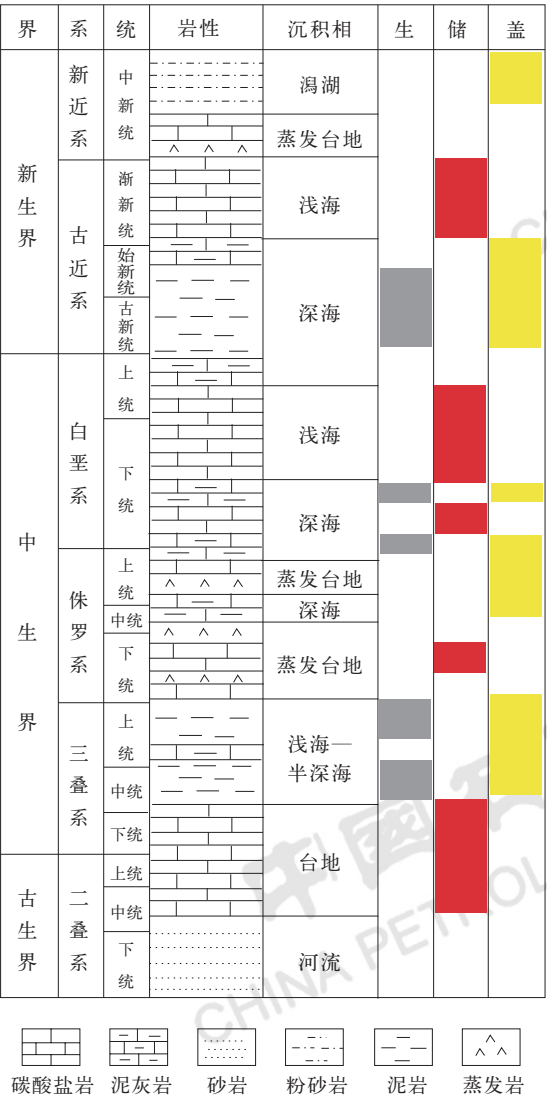


图 2 扎格罗斯盆地地层综合柱状图

Fig.2 Comprehensive stratigraphic column of Zagros Basin

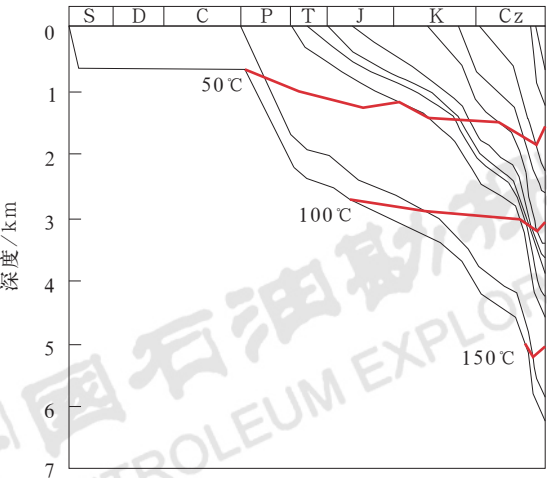


图 3 扎格罗斯盆地地层埋藏史图

Fig.3 Stratigraphic burial history in Zagros Basin

为粗晶白云岩、中晶白云岩和细晶白云岩。颗粒白云岩进一步分为内碎屑白云岩、鲕粒白云岩和粪球粒白云岩。扎格罗斯盆地二叠系—新生界成岩矿物主要有硬石膏、硫、白云石和方解石胶结物及黄铁矿。

硬石膏：在扎格罗斯盆地广泛发育，且主要集中在三叠系、侏罗系和中新统。硬石膏有两种产状。第一种是层状硬石膏，与纹层状白云岩互层分布（图4a）。第二类硬石膏只能通过显微镜薄片观察到，其以胶结物的形式充填于白云岩储层中。部分硬石膏完全充填鲕粒的粒内孔、粒间孔及晶间孔（图4b、c）。硬石膏晶体大小为20~200 μm 。

硫：在扎格罗斯盆地广泛发育，特别是在中新统。其中一种产状为黄绿色的硫单质，其可以在泥晶白云岩岩心样品上直接用肉眼观察到，大小为几个厘米长且常常与硬石膏共生，在三叠系 Kurra Chine 组和

侏罗系 Adaiyah 组大量出现。另外一种形式的元素硫主要分布于白云岩储层的粒间孔及粒内孔中，且与方解石或黄铁矿共生（图4d），这种类型的元素硫能在SEM的背散射模式下观察到。

方解石胶结物：常以交代硬石膏或白云石的形式出现，与硫或黄铁矿共生（图4d）。晶体大于20 μm ，且含烃类包裹体（图4e）。阴极发光下，表现为暗红色。

黄铁矿：在扎格罗斯盆地广泛发育，且有两种产状。第一种形式是草莓状黄铁矿，主要分布在白云石的晶间孔或粒间孔（图4f、g）。晶粒极小，常与方解石或硫共生，仅可在SEM的背散射模式下观察到。第二种形式是菱面体或其他形状，主要分布在白云石的晶间孔或粒间孔。晶体可达500 μm ，可在岩心或镜下识别（图4h）。

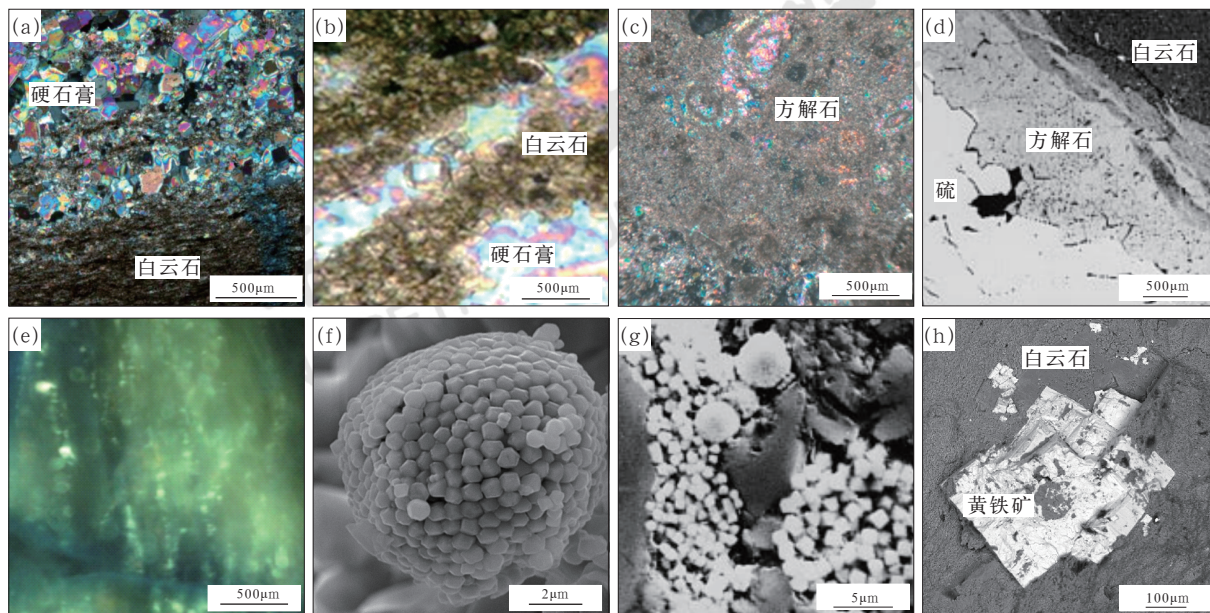


图4 储层中成岩矿物的镜下特征

Fig.4 Microscopic characteristics of diagenetic minerals in the reservoir

(a) 硬石膏与白云石互层分布，三叠系，P 油气田，正交光；(b) 硬石膏出现于白云石的晶间孔，始新统，TT-3 井，正交光^[20]；(c) 硬石膏部分被方解石交代，可见有孔虫，二叠系，正交光，Fars 气田^[21]；(d) 白云石、方解石和硫共同出现在同一张薄片上，中新统，SEM 照片，Lazzaga 硫矿^[27]；(e) 方解石脉中的烃类包裹体，侏罗系，M 油气田；(f) 白云石晶间孔内的草莓状黄铁矿，二叠系，SEM 照片，Y 油气田；(g) 白云石晶间孔内的草莓状黄铁矿（亮白色），中新统，SEM 照片，Lazzaga 硫矿^[22]；(h) 分布于白云石晶间孔的菱面体状黄铁矿，侏罗系，SEM 照片，T 油气田

3.2 地球化学

3.2.1 H_2S 含量

扎格罗斯盆地北段 H_2S 含量随深度的分布特征为（图5a）：0~1000m， H_2S 含量最低，分布在 $(3.8\sim 7279.6)\times 10^{-6}$ ，平均为 4587.4×10^{-6} （样品数量 $n=17$ ）；1000~2000m， H_2S 含量分布在 $(3\sim 274166)\times 10^{-6}$ ，平

均为 49397.6×10^{-6} ($n=26$)；2000~3000m， H_2S 含量分布在 $(5\sim 244858.6)\times 10^{-6}$ ，平均为 33304.4×10^{-6} ($n=22$)；3000~4000m， H_2S 含量最高，分布在 $(62\sim 198534)\times 10^{-6}$ ，平均为 70928.8×10^{-6} ($n=28$)；4000~5000m， H_2S 含量分布在 $(12\sim 113448)\times 10^{-6}$ ，平均为 38205.4×10^{-6} ($n=18$)。

H_2S 含量随地层的分布特征为（图5b）：新生界

H₂S 含量最低, 分布在 $(3.8 \sim 20042.5) \times 10^{-6}$, 平均为 5586.6×10^{-6} ($n=21$); 白垩系 H₂S 含量分布在 $(12 \sim 378160) \times 10^{-6}$, 平均为 112067.3×10^{-6} ($n=14$); 侏罗系 H₂S 含量分布在 $(30 \sim 111179) \times 10^{-6}$, 平均为 24149.5×10^{-6} ($n=37$); 二叠系 H₂S 含量分布在 $(5000 \sim 82249.8) \times 10^{-6}$, 平均为 17323.1×10^{-6} ($n=8$)。

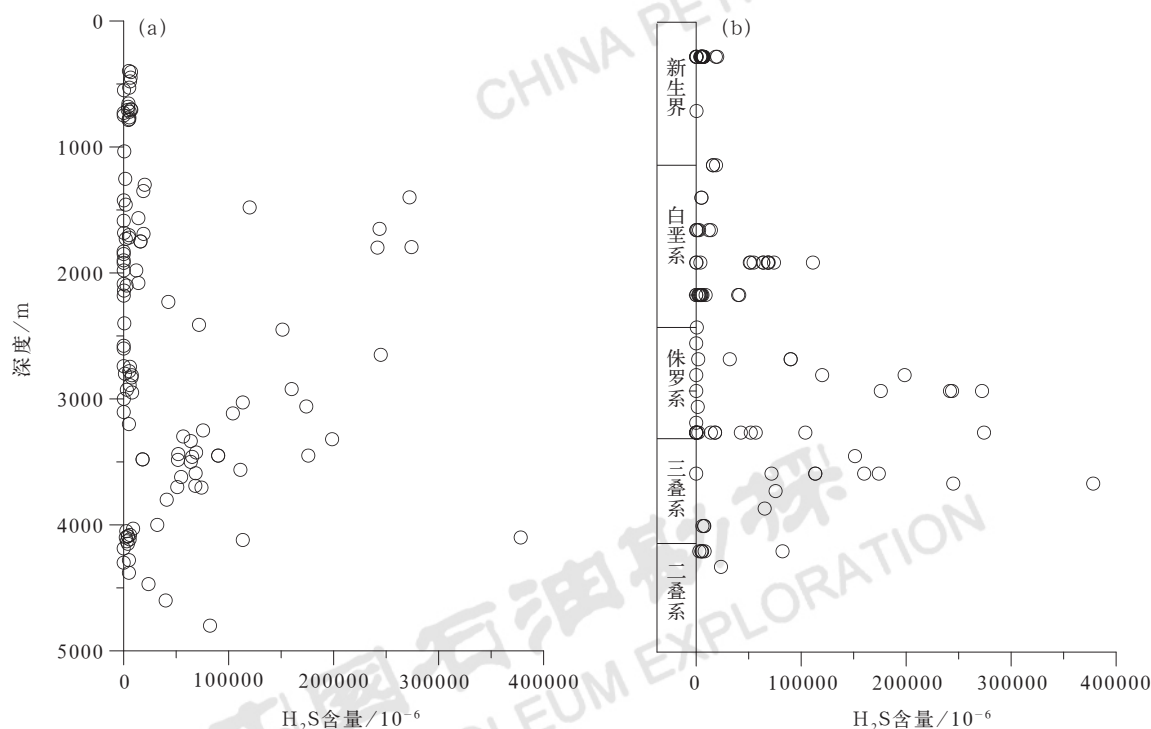


图5 扎格罗斯盆地 H₂S 含量随深度和地层的分布图

Fig.5 Variation of H₂S contents with depth and strata in Zagros Basin

3.2.2 硫同位素值 ($\delta^{34}\text{S}$)

扎格罗斯盆地北段硬石膏硫同位素值 ($\delta^{34}\text{S}$) 随地层的分布特征为 (图6): 新生界 $\delta^{34}\text{S}$ 分布在 $9.5\text{‰} \sim 24.1\text{‰}$, 平均为 20.2‰ ($n=12$); 白垩系 $\delta^{34}\text{S}$ 分布在 $18.1\text{‰} \sim 20.6\text{‰}$, 平均为 19.3‰ ($n=3$); 侏罗系 $\delta^{34}\text{S}$ 分布在 $17.5\text{‰} \sim 21.6\text{‰}$, 平均为 18.5‰ ($n=5$); 三叠系 $\delta^{34}\text{S}$ 分布在 $14.1\text{‰} \sim 34.9\text{‰}$, 平均为 23.6‰ ($n=8$); 二叠系 $\delta^{34}\text{S}$ 分布在 $8.3\text{‰} \sim 13.7\text{‰}$, 平均为 11.3‰ ($n=31$); 前寒武系 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $28.7\text{‰} \sim 30.8\text{‰}$ 。

扎格罗斯盆地北段 H₂S 和黄铁矿硫同位素值 ($\delta^{34}\text{S}$) 随地层的分布特征为 (图6): 新生界 $\delta^{34}\text{S}$ 分布在 $-9\text{‰} \sim -4.7\text{‰}$, 平均为 -6.5‰ ($n=5$); 白垩系 $\delta^{34}\text{S}$ 分布在 $-7.8\text{‰} \sim -1.9\text{‰}$, 平均为 -5.5‰ ($n=29$); 侏罗系 $\delta^{34}\text{S}$ 为 20.2‰ ; 三叠系 $\delta^{34}\text{S}$ 分布在 $-7.8\text{‰} \sim -1.9\text{‰}$, 平均为 -1.3‰ ($n=6$); 二叠系 $\delta^{34}\text{S}$ 分布在 $-11.6\text{‰} \sim -4.3\text{‰}$, 平均为 -8.8‰ ($n=14$)。前寒武系黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 分布在 $17.2\text{‰} \sim 23.4\text{‰}$, 平均为 19.5‰ ($n=4$)。

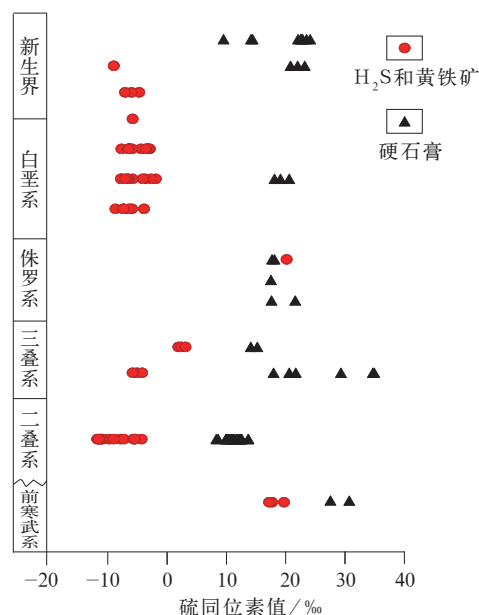


图6 扎格罗斯盆地硬石膏、黄铁矿和 H₂S 的硫同位素值 ($\delta^{34}\text{S}$) 随地层的分布图

Fig.6 Distribution of sulfur isotopic compositions of anhydrite, pyrite and H₂S in various strata in Zagros Basin

4 讨论

H₂S 含量在扎格罗斯盆地（北段为主）的分布具有如下规律（图 6）：在新生界和白垩系 H₂S 含量偏低，而在侏罗系和三叠系 H₂S 含量明显升高。相应地，H₂S 含量在储层埋深为 0~1000m 时较低，而在储层埋深为 3000~4000m 时含量最高。基于岩石学和地球化学分析结果，探讨 H₂S 的成因，随后阐述其分布规律和主控因素。

前人研究表明储层中 H₂S 成因包括地幔来源、碳酸盐岩的热裂解、细菌硫酸盐还原作用 (BSR)、干酪根热裂解作用和热化学硫酸盐还原作用 (TSR)^[28-30]。考虑到扎格罗斯盆地无沟通地幔的深大断裂，并且碳酸盐岩的热裂解仅可生成少量的 H₂S 等地质因素，地幔成因和碳酸盐岩热裂解成因被排除。下面将按层位探讨 H₂S 成因及分布规律。

4.1 新生界

岩石学方面，石膏、硬石膏和重晶石等硫酸盐矿物在扎格罗斯盆地北段广泛发育，并存在被方解石交代的现象（图 4）。海相页岩富含有机质，TOC 高。草莓状黄铁矿作为 BSR 的指示性产物，在新生界到二叠系均有产出（图 4f、g），其形成过程为： $H_2S + Fe^{2+} \rightarrow FeS_2 + H^+$ 。上述地质现象支持研究区发生过高强度的细菌硫酸盐还原作用。

地球化学方面，新生界 H₂S 的硫同位素值 ($\delta^{34}S$) 明显偏负，与同期硬石膏间的硫同位素分馏约 30‰（图 6）。研究表明细菌硫酸盐还原过程中，硬石膏与产物 H₂S 或黄铁矿间的硫同位素分馏范围较大，上限可达 46‰，甚至达 70‰^[31-32]。相反，热化学硫酸盐还原过程中的硫同位素分馏较小，甚至不存在分馏^[8]。这主要是因为细菌硫酸盐还原过程中，硫酸盐供给充足。受动力学分馏效应的影响，³²S 优先被细菌利用，进而存在较大的硫同位素分馏。此外，中新统石灰岩碳同位素值 ($\delta^{13}C$) 为 -5‰~0，而交代硬石膏成因的方解石胶结物碳同位素值为 -20‰~-10‰^[27]。这指示有机质被细菌降解，参与到硫酸盐还原过程，进而导致其碳同位素值明显偏负^[13]。

综上，岩石学和地球化学均支持新生界发生较高等度的细菌硫酸盐还原作用。该过程形成的 H₂S 含量常小于 3% 或 5%^[28-30]。这指示细菌硫酸盐还原作用对浅部储层 H₂S 含量的控制作用。此外，Jassim 等提出强烈的细菌硫酸盐还原作用促进伊拉克北部中新

统硫矿的形成^[27]。

4.2 白垩系

相比于新生界，白垩系储层 H₂S 含量明显偏高。随着埋藏深度的增大，地层可能伴随干酪根热裂解过程，这可进一步提高储层中 H₂S 含量。以 Sarvak 组为例，H₂S 含量达 11.8%，Zahmatkeshan 等认为其仅是干酪根热裂解作用的产物^[16]。Sarvak 组 H₂S 和沥青的硫同位素值分别是 2.1‰和 -1.7‰^[16]，而烃源岩沉积时所对应的古海水硫同位素值是 16‰^[27]。考虑到干酪根硫同位素值要比同期海水偏低约 15‰^[13]，以及干酪根热裂解过程中 H₂S 与硬石膏间较小的硫同位素分馏，因此认为 Sarvak 组经历过干酪根热裂解过程。但实验和地质实例表明干酪根热裂解过程生成 H₂S 的最大含量为 5%。此外，Sarvak 组顶部为 Ilam 组蒸发岩，硬石膏发育，这促进了细菌硫酸盐还原作用的发生。因此，二者共同导致了 Sarvak 组高的 H₂S 含量。

4.3 侏罗系

岩石学方面，石膏、硬石膏和重晶石等硫酸盐矿物广泛发育，并存在被方解石交代的现象（图 4）。方解石内部可见烃类包裹体（图 4e），指示油气已经运移到储层，可为 TSR 反应提供有机质基础。不同于草莓状黄铁矿，菱面体状黄铁矿（图 4h）既可形成于细菌硫酸盐还原过程，也可形成于热化学硫酸盐还原过程。地球化学方面，侏罗系 H₂S 或黄铁矿与硬石膏间的硫同位素分馏较小，介于 0~10‰（图 6），指示 TSR 过程。这是因为 TSR 过程中，硬石膏的溶解速度小于反应速度，进而导致较小的分馏^[8,28-30]。考虑到侏罗系最大埋深为 3000~4000m 以及地温梯度为 24℃/km^[19]，储层温度刚刚达到发生 TSR 的温度下限，因此认为较低程度的热化学硫酸盐还原作用为主导，同时叠加细菌硫酸盐还原作用，共同导致侏罗系较高的 H₂S 含量。

4.4 二叠系和三叠系

相比于侏罗系，二叠系和三叠系储层的最大埋藏深度为 4000~6000m，对应的地层温度大于 120℃，这满足发生 TSR 的条件。同期沉淀的白云石胶结物包裹体均一温度主体区间是 120~140℃。不同于侏罗系，二叠系和三叠系 H₂S 与硬石膏间的硫同位素分馏介于 10‰~20‰（图 6）。这可能与硬石膏等硫

酸盐矿物在二叠系—三叠系的广泛发育有关。硬石膏溶解后,地层中存在大量的硫酸根离子。受动力学分馏的影响,³²S 优先被还原,进而生成的 H₂S 与硬石膏间存在一定程度的硫同位素分馏。这可能导致伊朗二叠系 Shanul 气田 H₂S 含量高时,所对应的硫同位素值也大^[21]。在中国四川盆地上二叠统长兴组一下三叠统飞仙关组 TSR 过程中也存在较大的硫同位素分馏^[28-29]。此外,二叠系和三叠系交代成因的方解石胶结物碳同位素值($\delta^{13}\text{C}$)在-10‰附近,这指示烃类在硫酸盐还原过程中被氧化降解,参与方解石的形成。此外,Jalil 等提出 TSR 导致侏罗系 Asmari 油气田乙烷的碳同位素变重^[33]。

综上,岩石学和地球化学均支持扎格罗斯盆地北段二叠系—侏罗系发生热化学硫酸盐还原作用,但不排除这些层位经历过细菌硫酸盐还原作用和干酪根热裂解作用。不同于细菌硫酸盐还原作用和干酪根热裂解作用,热化学硫酸盐还原作用形成的 H₂S 含量较高。因此,三叠系—侏罗系储层中的 H₂S 含量远高于白垩系和新生界。

5 结论

(1) 扎格罗斯盆地白垩系和新生界储层中较低的 H₂S 含量(常小于5%),与细菌硫酸盐还原作用有关。此外,白垩系部分储层还经历了干酪根热裂解作用, H₂S 含量相对较高。侏罗系—二叠系以热化学硫酸盐还原作用为主,但不排除经历过细菌硫酸盐还原作用和干酪根热裂解作用。这些地质过程共同导致了深部较高的 H₂S 含量(远大于5%)。

(2) 基于岩石学和地球化学分析,提出细菌硫酸盐还原作用和干酪根热裂解过程共同导致了白垩系 Sarvak 组高的 H₂S 含量,而不只是由于干酪根热裂解过程造成的。

(3) H₂S 的成因导致其含量在纵向上随深度和水平面上随区块的差异。受地质过程的影响,同一储层在不同深度 H₂S 含量存在差异。H₂S 含量高,有助于改善储层,但也增加了油气开发成本。

参考文献

- [1] 赵文智,沈安江,乔占峰,等.中国碳酸盐岩沉积储层理论进展与海相大油气田发现[J].中国石油勘探,2022,27(4):1-15.
Zhao Wenzhi, Shen Anjiang, Qiao Zhanfeng, *et al.* Theoretical progress in carbonate reservoir and discovery of large marine

- oil and gas fields in China[J]. China Petroleum Exploration, 2022,27(4):1-15.
- [2] 李阳,康志江,薛兆杰,等.碳酸盐岩深层油气开发技术助推我国石油工业快速发展[J].石油科技论坛,2021,40(3):33-42.
Li Yang, Kang Zhijiang, Xue Zhaojie, *et al.* Deep carbonate oil and gas development technology fuels china's petroleum industrial development[J]. Petroleum Science and Technology Forum, 2021,40(3):33-42.
- [3] 沈安江,胡安平,梁峰,等.碳酸盐岩储层模拟与地球化学实验技术进展及应用[J].中国石油勘探,2022,27(4):16-29.
Shen Anjiang, Hu Anping, Liang Feng, *et al.* Progress and application of carbonate reservoir simulation and geochemical experiment technology[J]. China Petroleum Exploration, 2022,27(4):16-29.
- [4] Biehl B C, Reuning L, Schoenherr J, *et al.* Impacts of hydrothermal dolomitization and thermochemical sulfate reduction on secondary porosity creation in deeply buried carbonates: a case study from the Lower Saxony Basin, northwest Germany[J]. AAPG Bulletin, 2016,100(4):597-621.
- [5] Worden R H, Smalley P C, Cross M M. The influence of rock fabric and mineralogy on thermochemical sulfate reduction: Khuff Formation, Abu Dhabi[J]. Journal of Sedimentary Research, 2000,70(5):1210-1221.
- [6] Hu Y J, Cai C, Liu D, *et al.* Formation, diagenesis and palaeoenvironmental significance of Upper Ediacaran fibrous dolomite cements[J]. Sedimentology, 2020,67(2):1161-1187.
- [7] Hu Y J, Cai C, Pederson C L, *et al.* Dolomitization history and porosity evolution of a giant, deeply buried Ediacaran Gasfield (Sichuan Basin, China)[J]. Precambrian Research, 2020,38:105595.
- [8] Hu Y J, Cai C, Liu D, *et al.* Distinguishing microbial from thermochemical sulfate reduction from the Upper Ediacaran in south China[J]. Chemical Geology, 2021,583:120482.
- [9] Hu Y J, Cai C, Li Y, *et al.* Upper Ediacaran fibrous dolomite versus Ordovician fibrous calcite cement: origin and significance as a paleoenvironmental archive[J]. Chemical Geology, 2022,609:121065.
- [10] Hu Y J, Cai C, Li Y, *et al.* Evolution of diagenetic fluids in the deeply buried, Upper Ediacaran Dengying Formation, central Sichuan Basin, China[J]. Australian Journal of Earth Sciences, 2022,70(6):1-17.
- [11] IHS. Asset reports[EB/OL]. (2023-01-19)[2023-03-03]. <https://my.woodmac.com/document/7498561>.
- [12] Orr W L. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation—study of big Horn Basin Paleozoic oils[J]. AAPG Bulletin, 1974, 58(6):2295-2318.
- [13] Cai C F, Hu W S, Worden R H. Thermochemical sulphate reduction in Cambro-Ordovician carbonates in Central Tarim[J]. Marine and Petroleum Geology, 2001,18:729-741.
- [14] Stetter K O, Huber R, Blöchl E, *et al.* Hyperthermophilic archaea are thriving in deep North Sea and Alaskan oil

- reservoirs[J]. *Nature*, 1993,365:743–745.
- [15] Machel H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—old and new insights[J]. *Sedimentary Geology*, 2001,140(1–2):143–175.
- [16] Zahmatkeshan F, Mahdiyar H, Aghaei H, *et al.* Investigating the souring mechanism in two giant carbonate oil reservoirs, southwestern Iran[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021,204:108737.
- [17] 刘小兵, 温志新, 王兆明, 等. 中东扎格罗斯盆地构造演化与油气分布. *天然气地球科学*, 2018,29(7):973–981.
Liu Xiaobing, Wen Zhixin, Wang Zhaoming, *et al.* Structural characteristics and main controlling factors on petroleum accumulation in Zagros Basin, Middle East[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2018,29(7):973–981.
- [18] English J M, Lunn G A, Ferreira L, *et al.* Geologic evolution of the Iraqi Zagros, and its influence on the distribution of hydrocarbons in the Kurdistan region[J]. *AAPG Bulletin*, 2015,99(2):231–272.
- [19] Aldega L, Bigi S, Carminati E, *et al.* The Zagros fold-and-thrust belt in the Fars province (Iran): II. Thermal evolution[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018,93:376–390.
- [20] Awadh S, Al-Ankaz Z. Sulfur isotopes geochemistry of the bituminous Fatha evaporates in Fatha Formation, Hit–Abu Jir area, western Iraq[J]. *The Iraqi Geological Journal*, 2016,49(2):34–45.
- [21] Thode H, Monster J. Sulfur isotope abundances and genetic relations of oil accumulations in Middle East Basin[J]. *AAPG Bulletin*, 1970,54(4):627–637.
- [22] Torghabeh A K, Kalantariasl A, Ghorbani M R, *et al.* Multivariate thermochemical sulphate reduction(TSR) low temperature originfor H₂S production: a Fars Province gas field[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021,88:103795.
- [23] Ghazban F, Al-Aasm I S. Hydrocarbon-induced diagenetic dolomite and pyrite formation associated with the Hormoz Island salt dome, offshore Iran[J]. *Journal of Petroleum Geology*, 2010,33(2):183–196.
- [24] Al-Qayim B, Othman D. Reservoir characterization of an intra-orogenic carbonates platform: Pila Spi Formation, Taq Taq oil field, Kurdistan, Iraq[J]. *Geological Society*, 2012,370(1):139–168.
- [25] Seither A. Isotopic and geomicrobial investigation of Darzila karst cave, NE Iraq[J]. *FOG–Freiberg Online Geoscience*, 2016:45.
- [26] Aali J, Rahmani O. H₂S—origin in south pars gas field from Persian Gulf, Iran[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012,86:217–224.
- [27] Jassin S Z, Raiswell R, Bottrell S H. Genesis of the Middle Miocene stratabound sulphur deposits of northern Iraq[J]. *Journal of the Geological Society*, 1999,156:25–39.
- [28] Cai C, 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.
- [29] Cai C, Xie Z, Worden R H, *et al.* Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation east Sichuan Basin, China: towards prediction of fatal H₂S concentrations[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2004,21(10):1265–1279.
- [30] Worden R H, Smalley P C, H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi[J]. *Chemical Geology*, 1996,133(1–2):157–171.
- [31] Canfield D E, Farquhar J, Zerkle A L. High isotope fractionations during sulfate reduction in a low-sulfate euxinic ocean analog[J]. *Geology*, 2010,38(5):415–418.
- [32] Paytan A, Kastner M, Campbell D, *et al.* Seawater sulfur isotope fluctuations in the Cretaceous[J]. *Science*, 2004,304(56):1663–1665.
- [33] Jalil S, Ahmadreza R. Characteristics of the first occurrence of Jurassic petroleum in the Zagros Basin, Iran[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2018,92(6):2280–2296.