

大牛地下古生界气藏天然气原生含硫成因研究

罗曦

中国石化华北油气分公司石油工程技术研究院

摘要:大牛地下古生界气藏多口气井在生产过程中始终伴有 H_2S , 但含硫成因问题一直认识不清。首先对气藏含硫的全部成因进行全面分析和逐一排查。在确认为热化学成因的基础上, 采用 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素分析, 明确了大牛地下古气藏 H_2S 为热化学成因中的硫酸盐热化学还原 TSR 成因。然后通过开展还原反应模拟试验, 结合气相色谱分析、全岩 XRD 扫描、剩余有机质检测等手段, 对下古气藏 H_2S 的生成机理、反应条件、控制因素等进行的系统研究, 结果表明, 大牛地下古气藏硫酸盐热化学还原 TSR 反应是在富含石膏、烃类气体充足、密闭的还原环境, 温度超过 200°C 和有地层水参与的条件下来进行的。

关键词: H_2S ; 天然气; 含硫成因; 下古生界; 大牛地气田

DOI: 10.3969/j.issn.1007-3426.2020.03.014

Study on the origin of primary sulfur in natural gas of Daniudi gas reservoir

Luo Xi

*Research Institute of Petroleum Engineering Technology of Sinopec
North China Oil and Gas Company, Zhengzhou, Henan, China*

Abstract: H₂S has always been found in the long-term production process in multi-gas wells of Daniudi lower Paleozoic gas reservoir, but the cause of sulfur formation has been unclear. In this paper, the whole causes of sulfur in gas reservoir were comprehensively analyzed and investigated one by one. On the basis of confirming the origin of thermochemistry, $\delta^{34}\text{S}$ isotope analysis was used to determine the H₂S of Daniudi gas reservoir as the thermochemical reduction TSR of sulfate. Then through the reduction reaction simulation test, full-rock XRD scanning, residual organic matter detection, etc. , the formation mechanism, reaction conditions and control factors of H₂S in lower Paleo gas reservoir were ensured. It is revealed that the necessary conditions for the formation of TSR reaction of sulfate thermochemical reduction are rich gypsum, enough hydrocarbon gas, closed reduction environment, over 200 °C and the participation of formation water.

Keywords: H₂S; natural gas; sulfur formation reason; lower Paleozoic; Daniudi gas reservoir

大牛地下古生界气藏位于鄂尔多斯盆地伊陕斜坡北部,面积 205.5 km²,控制储量规模为 385×10⁸ m³。主力开采层位为奥陶系马家沟组的马五₁₊₂、马五₅、马五₄、马五₆。沉积环境为云坪、膏云坪和膏盐湖,储层岩性以白云岩、石膏、盐岩为主。该气藏全部投产气井

(96 口)中的 33 口气井自生产以来产出气体中一直被检测出含有 H_2S 气体,其体积分数为 0.002 0%~0.369 7%。

目前,国内关于气藏含硫成因的研究主要集中于渤海湾和四川盆地的高含硫气藏,如赵兰庄气田,四川

基金项目：“十三五”国家重大专项“低丰度致密低渗油气藏开发关键技术”(2016ZX05048)

作者简介:罗曦(1986—),助理研究员,2013年毕业于中国石油大学(华东)油气井工程,硕士研究生学历,现就职于中国石化华北油气分公司石油工程技术研究院,从事采气工艺研究工作,已发表论文6篇。E-mail:caesarloski@163.com

盆地的渡口河、罗家寨和川渝气田等^[1-3],认为其 H₂S 成因主要是硫酸盐热化学还原作用。而对于鄂尔多斯盆地的大牛地下古生界天然气中所含的低微 H₂S 及其原生成因很少关注。因此,研究该气藏储层中的含硫成因及生成机制对天然气开采过程的影响显得尤为重要。

1 原生含硫成因分析

目前,国内外学者按照气藏原生 H₂S 来源的不同,归纳总结为三大类:①火山喷发成因^[4-6],由岩浆活动促使地核、地幔深部硫元素含量高的岩石受热挥发,产生大量 H₂S 沿断裂带进入沉积岩层;②生物成因,通过硫酸盐还原菌对有机质或烃类的分解以及对硫酸盐的异化还原代谢产生 H₂S^[7-8];③热化学成因,包括热裂解 TDS 和硫酸盐热化学还原 TSR 两种途径^[8-9]。

表 1 典型含硫气井绝迹稀释法检测结果			
分析项目	D12-39 井	PG3 井	PG14 井
气样中 H ₂ S 体积分数/%	0.006 5	0.012 9	0.058 2
液样中腐生菌含量/ (个·mL ⁻¹)	4.0×10 ⁰	7.5×10 ²	7.5×10 ¹
液样中硫酸盐还原菌含量/ (个·mL ⁻¹)	0	0	0
液样中铁细菌含量/ (个·mL ⁻¹)	2.5×10 ⁰	9.5×10 ⁰	9.5×10 ⁰

注:无菌注射器将待测定的水样逐级注入到测试瓶中,进行接种稀释后,置于一定温度下(现场水温)培养,根据测试瓶阳性反应个数和稀释的倍数,计算出水样中细菌总数。

大牛地气田所处的鄂尔多斯盆地构造稳定,克拉通环境稳定,岩浆活动不活跃^[9-10],可排除火山喷发成因的可能性;生物成因主要受温度环境对硫酸盐还原菌生长繁殖的影响,形成的 H₂S 分布在温度小于 80 ℃、一般埋藏在 800~1000 m 的地层中,而大牛地下古气藏所处地层温度大于 120 ℃,储层埋深为 2 800~3 500 m。此外,通过对下古代表性含硫气井采用绝迹稀释法检测产出液中硫酸盐还原菌数量时也未发现此类细菌(见表 1),排除生物成因的可能性。叶加仁等人的研究表明,鄂尔多斯盆地奥陶系马家沟组本身富含烃类和石膏,同时在晚三叠世末地温已经达到 180 ℃,早白垩世末超过 220 ℃,具备热化学成因发生的条件^[11-12]。因此,大牛地下古生界原生 H₂S 来源最为可能的途径是热化学成因。

2 气相硫同位素测定实验

为判断大牛地下古气藏含硫是否为热化学成因,本研究利用质谱仪对含硫气井气样中的硫元素进行同位素检测。

(1) 测定气样样品提纯制备。由于气样中 H₂S 具有极强的腐蚀性^[13],需在现场将其转化为稳定的硫化物方可送入实验室分析。具体步骤为:将含硫天然气通过导管输入到饱和的乙酸锌(Zn(CH₃COO)₂·2H₂O)溶液中,反应生成白色硫化锌(ZnS)沉淀物,通过测定 ZnS 中硫的同位素来表征 H₂S 中硫的同位素。

(2) 测定具体过程。称取 ZnS 粉末 25 mg,将其与 V₂O₅ 以 1:8 的质量比混合,将其放入反应炉中,并使反应炉处于真空状态下,加热到 940 ℃;反应持续约 30 min 后,将产生的 SO₂ 气体导入 Finnigan Delta S 型质谱仪中进行硫同位素的测量。标准使用的是实验室内标(黄铁矿,LTB-2,δ³⁴S=+0.184‰)。硫同位素组成(δ³⁴S)为相对于国际标准 Vienna-Canyon Diablo Troilite(VCDT)的对比值,分析测试误差小于 0.02‰。

(3) 测定结果。本次测定硫同位素的 4 口气井 H₂S 的 δ³⁴S 同位素分布在 1.624 6‰~1.935 3‰,平均值为 1.785 8‰(见表 2)。根据国内硫同位素成因判别资料^[14-15],硫酸盐化学还原反应生成的 H₂S 中 δ³⁴S 主要分布在 1‰~2‰,而有机硫热化学分解生成的 H₂S 中 δ³⁴S<1‰,表明大牛地下古气藏天然气中的 H₂S 主要为硫酸盐热化学还原反应成因。

表 2 气样硫同位素测定结果		
井号	气样	
	δ ³⁴ S 质量分数/%	相对误差/%
PG14	1.896 6	0.001 1
PG26	1.935 3	0.001 1
PG33	1.624 6	0.001 3
PG18	1.686 7	0.001 2
平均	1.785 8	0.001 2

3 热化学反应模拟验证实验

由于借助 δ³⁴S 同位素分析得出大牛地下古含硫成因的结论是仅靠学者们对国内硫同位素成因判别资料的数据统计,缺乏实验论证。因此,本实验基于硫酸

盐热化学还原反应 TSR 成因和热裂解成因在生成 H_2S 机理的不同,通过开展高温高压热化学反应模拟对照实验,借助气相色谱仪检测气样中是否含有 H_2S 、全岩 X 衍射分析石膏是否减少、有机质检测分析有机碳与有机硫的参与反应程度等手段来论证 S 元素的来源、是否有地层水参与以及温度对生成 H_2S 的影响。

3.1 实验方法

(1) 实验样品:①岩样为不同石膏质量分数的大牛地下古含硫井岩样,即含石膏 94.12% 的 PG33 井岩样、含石膏 0.51% 的 PG3 井岩样;含石膏 0.93% 的 PG14 井岩样;②水样总矿化度为 32 g/L、水型为氯化钙型的模拟地层水;③气样为大牛地下古不含硫气井的气样,其中, CH_4 93.53%、 C_2 烃类 2.06%、 N_2 0.29%、 CO_2 4.12% (均为体积分数)。

(2) 操作流程:实验前对岩样进行脱水、脱吸附性 H_2S 处理——将样品粉碎至粒径 250 μm 左右,在马福炉中加热 (450 $^\circ\text{C}$ 、8 h),以确保数据的可靠性。将处理后的岩样放入密闭的高温高压反应釜中,在加 10 mL 水和不加水两种条件下进行。将 300 g 岩样放入密闭的反应釜内抽真空,确保反应在模拟地层绝氧环境下进行,注入天然气使容器压力达到 0.5 MPa,控制反应釜在 80 $^\circ\text{C}$ 、100 $^\circ\text{C}$ 、200 $^\circ\text{C}$ 、400 $^\circ\text{C}$ 下加热 100 h,进行高温高压热反应,模拟热化学还原生成 H_2S 。

3.2 结果分析

(1) 气相色谱仪检测结果的分析。对不同实验条件的高温高压热化学反应后的气样经气相色谱检测 (见表 3) 可知:在温度较低 (80~100 $^\circ\text{C}$) 的情况下,没有 H_2S 生成,表明在低温环境下高温高压热化学还原反应是不会发生的;在不加水的情况下,即使温度提高到 400 $^\circ\text{C}$,也未产生 H_2S ,表明高温高压热化学还原反应是需要地层水参与的;岩样中石膏含量越多,产生的 H_2S 也相应越多。由此判断出高温、硫酸盐 (石膏) 与地层水同时存在是生成 H_2S 的必备条件,与硫酸盐热化学还原反应 TSR 生成 H_2S 的机理吻合。

(2) 全岩 X 衍射 (XRD) 结果的分析。为深入论证高温高压热化学反应生成的 H_2S 来源于岩样中的石膏,选取 200 $^\circ\text{C}$ 条件下的反应后岩样制成粉末,利用

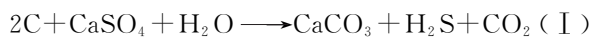
表 3 高温高压热化学还原实验 H_2S 检测结果

对照组	实验条件	加热 温度/ $^\circ\text{C}$	反应后	
			气相 H_2S 体积分数/%	总气量/ mL
1-1	PG33 岩样+水+天然气	80	0	4 231
1-2	PG33 岩样+天然气		0	4 432
1-3	PG3 岩样+水+天然气		0	4 131
1-4	PG3 岩样+天然气		0	4 016
1-5	PG14 岩样+水+天然气		0	4 316
1-6	PG14 岩样+天然气		0	4 217
2-1	PG33 岩样+水+天然气	100	0	4 022
2-2	PG33 岩样+天然气		0	4 413
2-3	PG3 岩样+水+天然气		0	4 319
2-4	PG3 岩样+天然气		0	4 096
2-5	PG14 岩样+水+天然气		0	4 129
2-6	PG14 岩样+天然气		0	4 033
3-1	PG33 岩样+水+天然气	200	242.17×10^{-4}	4 154
3-2	PG33 岩样+天然气		0	4 518
3-3	PG3 岩样+水+天然气		27.29×10^{-4}	4021
3-4	PG3 岩样+天然气		0	4 231
3-5	PG14 岩样+水+天然气		44.67×10^{-4}	4 282
3-6	PG14 岩样+天然气		0	4 071
4-1	PG33 岩样+水+天然气	400	439.39×10^{-4}	4 631
4-2	PG33 岩样+天然气		0	4 491
4-3	PG3 岩样+水+天然气		33.15×10^{-4}	4 339
4-4	PG3 岩样+天然气		0	4 301
4-5	PG14 岩样+水+天然气		69.31×10^{-4}	4 590
4-6	PG14 岩样+天然气		0	4 093

注:加热时间均为 100 h,注入气压均为 0.5 MPa。

X 射线衍射仪进行全岩 XRD 分析 (见表 4)。发现选用的未加水各组岩样经过高温反应后石膏含量与反应前一致,而经过加水高温反应后的岩样中石膏含量均为 0。

石膏 (CaSO_4) 在高温下与烃类可发生如式 (I) 的反应生成 H_2S , 导致石膏组分出现不同程度的损失。由此可知,生成的 H_2S 的确来源于岩样中的石膏,符合硫酸盐热化学还原反应 TSR 生成 H_2S 的机理。



(3) 有机质检测结果的分析。为判明高温高压热化学反应生成的 H_2S 是否来源于岩样中的有机碳硫,即是否也可能发生热裂解 TDS 反应。称取 400 $^\circ\text{C}$ 条件下 (温度 > 280 $^\circ\text{C}$ 即可发生热裂解,且温度越高越容易发生) 反应后的岩样 0.5 g 左右,利用有机碳硫分析仪对其中的有机碳和有机硫的质量分数进行测定可知 (见表 5): PG33、PG3 与 PG14 岩样在加水反应后与未加水相比,有机碳平均质量分数减少 0.281%,有机硫

表4 岩样反应后的矿物含量

对照组	样品	加热温度/ ℃	矿物组分质量分数/%								
			黏土总量	石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	菱铁矿	黄铁矿	硬石膏
3-1	PG33 岩样+水+天然气	200	11.64	0.00	0.00	0.00	36.31	24.67	0.00	0.00	0.00
3-2	PG33 岩样+天然气	200	11.54	0.00	0.00	0.00	39.49	24.34	0.00	0.00	3.61
3-3	PG3 岩样+水+天然气	200	0.77	2.20	0.00	0.00	39.69	56.23	0.27	0.84	0.00
3-4	PG3 岩样+天然气	200	0.66	2.11	0.00	0.00	39.71	56.21	0.17	0.63	0.51
3-5	PG14 岩样+水+天然气	200	4.62	6.37	0.00	0.70	26.70	59.27	0.11	2.23	0.00
3-6	PG14 岩样+天然气	200	4.99	7.27	0.00	0.90	28.39	54.38	0.27	2.87	0.93

平均质量分数增加 2.575%，变化量小于仪器测量精度 3.5%，说明有机碳硫含量的测定差异由仪器精度和人为操作所致；若发生了热裂解 TDS，则有机碳硫的质量分数变化应大于 60%，这也从侧面进一步证实岩样中的有机碳与有机硫组分没有发生热裂解反应，下古含硫为硫酸盐热化学还原反应成因。

表5 岩样有机质质量分数测定结果

对照组	样品	总 质量/ g	有机碳 质量 分数/%	有机碳 质量 分数相差/%	有机硫 质量 分数/%	有机硫 质量 分数相差/%
4-1	PG33 岩样+ 水+天然气	0.501 8	0.096	-6.796	0.075	5.633
4-2	PG33 岩样+ 天然气	0.507 6	0.103		0.071	
4-3	PG3 岩样+ 水+天然气	0.504 6	0.415	2.469	0.073	5.797
4-4	PG3 岩样+ 天然气	0.504 3	0.405		0.069	
4-5	PG14 岩样+ 水+天然气	0.501 5	0.713	3.483	0.078	-3.703
4-6	PG14 岩样+ 天然气	0.502 7	0.689		0.081	
平均				-0.281		2.575

4 结论

(1) 通过对大牛地下古气藏原生含硫成因的分析,在排除火山成因和生物成因可能性的基础上,利用同位素检测手段得知 $\delta^{34}\text{S}$ 为 1.624 6‰~1.935 3‰,得出大牛地下古气藏 H_2S 来源于硫酸盐热化学还原反应的初步认识。

(2) 在认识的基础上,通过进一步的热化学反应模拟实验得出:大牛地下古含硫成因的必要条件是石膏、充足烃类气体、高温密闭还原环境、有地层水参与。在温度低于 200℃ 或者无水条件下,石膏不能引发硫

酸盐热化学还原反应生成 H_2S 。

(3) 对 200℃、400℃ 条件下高温高压热化学反应后的岩样采用 XRD、有机质检测等分析方法的结果表明,岩样中石膏发生了硫酸盐热化学还原反应,而有机碳与有机硫组分没有发生热裂解反应,也进一步证实了大牛地下古含硫为硫酸盐热化学还原反应成因。

参 考 文 献

[1] 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.

[2] 朱光有, 张水昌, 李剑, 等. 中国高含硫化氢天然气的形成及其分布[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(3): 18-21.

[3] 张强, 袁曦, 张东岳, 等. 川渝含硫气田腐蚀控制方法[J]. 石油与天然气化工, 2015, 44(5): 60-65.

[4] 陈安定, 李剑锋, 代金友. 论硫化氢生成的地质条件[J]. 海相油气地质, 2009, 14(4): 24-34.

[5] 朱光有, 戴金星, 张水昌, 等. 含硫化氢天然气的形成机制及分布规律研究[J]. 天然气地球科学, 2004, 15(2): 166-170.

[6] 赵兴齐, 陈践发, 张晨, 等. 天然气藏中硫化氢成因研究进展[J]. 新疆石油地质, 2011, 32(5): 552-556.

[7] 严忠, 陈玉萍, 曹雪梅, 等. 油田次生硫化氢治理技术研究及应用[J]. 石油与天然气化工, 2010, 39(6): 542-547.

[8] 樊建明, 郭平, 孙良田, 等. 天然气储层中硫化氢分布规律、成因及对生产的影响[J]. 特种油气藏, 2006, 13(2): 90-94.

[9] 黄士鹏, 廖凤蓉, 吴小奇, 等. 四川盆地含硫化氢气藏分布特征及硫化氢成因探讨[J]. 天然气地球科学, 2010, 21(5): 705-714.

[10] 刘新社, 蒋有录, 侯云东, 等. 鄂尔多斯盆地靖西地区奥陶系中组合天然气成因与成藏主控因素[J]. 天然气工业, 2016, 36(4): 16-26.

[11] 叶加仁, 赵鹏大, 陆明德. 鄂尔多斯盆地地下古生界热史与油气生成动力学研究[J]. 天然气工业, 1997, 17(5): 3-7.

[12] 叶加仁, 陆明德, 张志才. 鄂尔多斯盆地地下古生界地层地史模拟与油气聚集[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 1995, 20(3): 342-348.

[13] 顾亚雄, 钟成干, 许方华, 等. 井场硫化氢动态监测系统设计与研究[J]. 石油与天然气化工, 2011, 40(3): 322-324.

[14] 倪春华, 周小进, 王保华. 鄂尔多斯盆地南部地区富古 4 井硫化氢成因探讨[J]. 石油天然气学报(江汉石油学院学报), 2010, 32(5): 204-206.

[15] 代金友, 何顺利, 陈安定. 靖边气田低含硫天然气成因探讨[J]. 石油天然气学报(江汉石油学院学报), 2008, 30(4): 43-46.