

# 辽河油田杜84块 H<sub>2</sub>S 成因探讨

侯国儒

(中国石油辽河油田分公司, 辽宁 盘锦 124010)

**摘要:** 辽河油田杜84块超稠油由蒸汽吞吐转为蒸汽辅助重力泄油(SAGD)开发后, 产生了较高浓度的 H<sub>2</sub>S, 导致脱硫设施投入和油气处理成本增加。通过原油、伴生气、地层水和储层矿物地球化学测试分析, H<sub>2</sub>S 产量与原油含硫量、地层水 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度无明显相关性, 而与储层中黄铁矿含量一致性强, 黄铁矿中的硫属于生物来源, 同位素范围与原油基本一致, 起源于原油稠化阶段, 大量形成于稠油热采阶段。高温高压热模拟实验表明, 注蒸汽热力采油过程中, 除含硫有机质热裂解(TDS)和硫酸盐热化学还原反应(TSR)外, 黄铁矿氧化分解也是 H<sub>2</sub>S 形成途径之一, 当注入低矿化度蒸汽对地层水稀释后, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度下降, 黄铁矿分解是 H<sub>2</sub>S 的主要生成途径, H<sub>2</sub>S 的生成和分布受控于油藏地质条件、开发方式、开发时间和受热温度。

**关键词:** 蒸汽吞吐; 蒸汽辅助重力泄油; H<sub>2</sub>S; 黄铁矿; 有机质热裂解; 硫酸盐热化学还原; 辽河油田

中图分类号: TE345

文献标识码: A

## Genesis of hydrogen sulfide in Du 84 block, Liaohe Oilfield

HOU Guoru

(Liaohe Oilfield Company, PetroChina, Panjin, Liaoning 124010, China)

**Abstract:** During the thermal recovery of extra heavy oil in the Liaohe Oilfield, the concentration of H<sub>2</sub>S increased, which results in the increased cost of the desulfurization facility and oil-and-gas treatment. Crude oil, associated gas, formation water and reservoir minerals were analyzed and the H<sub>2</sub>S production had no significant correlation with the sulfur content in the crude oil and the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration in the formation water, but had a good covariance with the pyrite content in reservoir. The sulfur in pyrite had biological source, and its isotopic range was basically consistent with that of crude oil, which originates in the thickening stage of crude oil and forms in large quantities in the thermal recovery stage of heavy oil. Except for the thermal decomposition of organic sulfur compounds (TDS) and thermochemical sulfate reduction (TSR), the thermal simulation experiment shows that the decomposition of pyrite is also one of the ways to produce H<sub>2</sub>S in the process of steam thermal recovery. When injected, lower salinity steam dilutes the formation water and pyrite decomposition becomes the main source of H<sub>2</sub>S. The production concentration of hydrogen sulfide was controlled by reservoir geology, the thermal recovery method, heating time and temperature.

**Key words:** cyclic steam stimulation (CSS); steam assisted gravity drainage (SAGD); H<sub>2</sub>S; pyrite; thermal decomposition of organic sulfur compounds (TDS); thermochemical sulfate reduction (TSR); Liaohe Oilfield

蒸汽吞吐、蒸汽驱、蒸汽辅助重力泄油(SAGD)等热力采油方式向地层内注入高温蒸汽加热原油、增加流动能力的同时, 促使原油、地层水、地层矿物之间发生复杂化学反应, 产生 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>S 等次生气体<sup>[1]</sup>。其中, H<sub>2</sub>S 是一种剧毒、强腐蚀性气体, 在油气田开发生产中被广泛关注。国外注蒸汽热采稠油油田因储层中硫含量偏高(1%~5%), 普遍产出 H<sub>2</sub>S<sup>[2]</sup>。辽河油田稠油储层中膏盐岩不发育, 原油中含硫量低于 0.5%, 属于低含硫原油, 蒸汽吞吐阶段并未产生较高浓度 H<sub>2</sub>S。

但随着注蒸汽开采方式逐渐由蒸汽吞吐向蒸汽驱、SAGD 转换, 储层内部温度不断上升, 越来越多的油井产生了较高浓度的 H<sub>2</sub>S, 既危害人身安全, 又导致脱硫设施投资和成本增加<sup>[3]</sup>, 因此, 有必要对注蒸汽热采 H<sub>2</sub>S 生成规律做进一步研究。

油气田开发中的 H<sub>2</sub>S 研究多集中在高含 H<sub>2</sub>S 气藏中展开, 一般认为, 天然气中大量 H<sub>2</sub>S 聚集是硫酸盐热化学还原(TSR)、含硫有机质热裂解(TDS)的结果<sup>[4]</sup>, 稠油注蒸汽热采产生的 H<sub>2</sub>S 为次生形成, 二者在硫源、成因机制及产出浓度方面都存在

很大的不同。近年来,不少学者对辽河油田洼38、齐40蒸汽驱区块的H<sub>2</sub>S成因进行了研究,就H<sub>2</sub>S生成途径、影响因素、硫同位素证据等方面开展了大量实验,同样归因于TDS和TSR,且储层中金属离子对稠油水热解反应生产H<sub>2</sub>S有催化作用<sup>[5-6]</sup>,最新热模拟实验将储层矿物加热到200℃,硫化物黄铁矿化学分解也产生了H<sub>2</sub>S<sup>[7-8]</sup>。

杜84块超稠油热采开发方式为蒸汽吞吐和SAGD,SAGD是蒸汽吞吐后的接替方式,通过向地层中持续注入高干度蒸汽形成蒸汽腔加热油层,降黏的原油在重力作用下流向水平生产井并采出<sup>[9]</sup>。生产过程同样具有油层温度高(240℃)、受热时间长的特点,但不论是从开采原理上还是从注入蒸汽的性质以及开发层位的地质条件上,与蒸汽驱区块都存在着明显的差异。针对杜84块不同层位、不同开发井H<sub>2</sub>S产出特点,从原油、地层水、地层矿物多方面分析注蒸汽热采过程中H<sub>2</sub>S来源,研究H<sub>2</sub>S的分布规律和主控因素,揭示了黄铁矿对产出H<sub>2</sub>S的独特影响,并通过模拟实验预测了H<sub>2</sub>S产出趋势。

## 1 油藏地质背景

曙一区杜84块构造上位于辽河盆地西部凹陷西部斜坡带中段,含油层位主要为新生界古近系沙河街组兴隆台油层和新近系馆陶油层,2套油层中原油具有相同的初始油源<sup>[10]</sup>,但是在油藏充注之后,由于埋藏条件的变化经受了不同程度的次生改造作用,形成超稠油油藏。兴隆台油层和馆陶油层的原始岩心洗出原油胶质沥青质含量分别为57.84%和52.9%,含硫量分别为0.25%和0.15%,属于低含硫原油<sup>[11]</sup>。1997年开始蒸汽吞吐开发,2005年在主体部位各开展4个井组的SAGD先导试验,2008年开始SAGD工业化推广,取得了较好的开发效果,但SAGD开发井产生了大量H<sub>2</sub>S。

利用专门用于硫化物检测的色谱柱(安捷伦GASPRO 30 m×3.2 mm),采用色谱—质谱联用

(GC-MS)的方法对杜84块兴隆台和馆陶油层SAGD井、蒸汽吞吐井产出次生气组分进行了分析,结果H<sub>2</sub>S体积百分比浓度介于(14~4 068)×10<sup>-6</sup>之间(表1)。按照油藏层系和开发方式对比,馆陶油层产出H<sub>2</sub>S浓度明显大于兴隆台油层,SAGD井H<sub>2</sub>S浓度都大于同层位蒸汽吞吐井,且SAGD先导试验井的H<sub>2</sub>S浓度大于SAGD工业化应用井,馆陶油层规律更明显。可见,产出H<sub>2</sub>S浓度既与油藏地质条件有关,又受到了开发工艺的影响,总体上呈现出油藏温度越高、受热时间越长,H<sub>2</sub>S浓度越高的变化趋势。

## 2 硫源及成因辨析

戴金星等<sup>[12]</sup>根据成因机理将H<sub>2</sub>S成因分为三大类型5种方式,即生物成因(生物降解、微生物硫酸盐还原)、热化学成因(热分解TDS、硫酸盐热化学还原TSR)和无机成因(火山喷发)。杜84块原始油藏中没有H<sub>2</sub>S,不存在无机地质条件,在热采温度下,硫酸盐还原菌难以存活<sup>[13]</sup>,也不会代谢产生H<sub>2</sub>S,可排除无机成因和生物成因,但也不能简单归类到经典的热化学成因类型。

### 2.1 TDS和TSR对H<sub>2</sub>S贡献不大

通过XPS光电子能谱分析,杜84块超稠油含硫化物存在形式有硫醇、硫醚、噻吩硫、亚砷硫和砷硫。据文献报道,原油水热裂解高温高压热模拟实验中,高分子量的硫醇在100℃以下就能分解<sup>[14-15]</sup>,240℃时部分噻吩及四氢噻吩开始分解产生H<sub>2</sub>S<sup>[16]</sup>,在SAGD开发240℃温度下,硫醇和噻吩具有发生水热裂解反应释放H<sub>2</sub>S的温度条件,含硫有机质热裂解可以视为H<sub>2</sub>S的来源之一。而原油中的原始总硫含量很低,含硫化合物中可裂解的硫醇、噻吩和四氢噻吩含量更低,不具备产生大量H<sub>2</sub>S的物质基础。而且,H<sub>2</sub>S产量与产出原油的含硫量相关性不明显,原油中含硫量较高的兴隆台油层产出H<sub>2</sub>S浓度远低于馆陶油层(图1),原油中含硫化物热裂解不是H<sub>2</sub>S的主要来源。

表1 辽河油田杜84块次生H<sub>2</sub>S浓度测试结果  
Table 1 Test results of secondary hydrogen sulfide concentration in block Du 84, Liaohe Oilfield

层位	开发方式	开发阶段	井数/口	H <sub>2</sub> S含量/10 <sup>-6</sup>	平均H <sub>2</sub> S含量/10 <sup>-6</sup>
馆陶	吞吐		4	71~135	117
	SAGD	先导试验	4	954~4 068	2 593
	SAGD	工业化	4	188~666	269
兴隆台	吞吐		2	17~26	21
	SAGD	先导试验	4	14~50	30
	SAGD	工业化	1	28	28

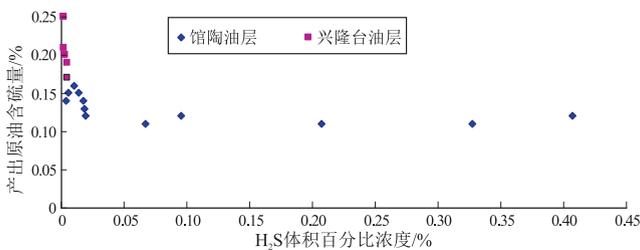


图 1 辽河盆地西部凹陷杜 84 块 H<sub>2</sub>S 产出浓度与井口原油含硫量的关系

Fig.1 Relationship between hydrogen sulfide concentration and sulfur content in crude oil of block Du-84 in the western sag, Liaohe Basin

杜 84 块储集岩中无硫酸盐岩,但地层水中含有浓度不高的硫酸根离子,热采温度大于 200 °C,油层中油—岩—水体系的化学组成及其温度条件都具备发生硫酸盐热化学还原反应的物质条件和能量基础<sup>[17]</sup>。但 H<sub>2</sub>S 产量与产出水中硫酸根离子浓度无明显相关性,2 套油层有机质含量、温度条件相近,馆陶油层硫酸根离子浓度为 24 mg/L,兴隆台油层硫酸根离子浓度为 96 mg/L,而 H<sub>2</sub>S 产出量却相反,馆陶油层是兴隆台油层的 83 倍,硫酸盐热化学还原反应对 SAGD 开发产生 H<sub>2</sub>S 的贡献也很有限。另外,SAGD 开发注入蒸汽中硫酸根离子浓度只有 0.283 mg/L,注入低矿化度蒸汽导致地层中硫酸根离子浓度被稀释而降低,TSR 反应也不具备大量的物质来源,H<sub>2</sub>S 的大量生成另有其他原因。

### 2.2 H<sub>2</sub>S 与黄铁矿含量正相关

洗油岩心元素分析表明,砂岩中的无机硫含量表现出馆陶油层高于兴隆台油层、蒸汽波及后高于蒸汽波及前。通常地层中的含硫矿物主要以硫酸盐和硫化物 2 种形式存在<sup>[18]</sup>,通过岩样镜检选矿,含硫矿物主要为次生黄铁矿(表 2),晶体形态多呈球状或不规则形,个别呈形状规则的正方体。馆陶油层黄铁矿的含量明显大于兴隆台油层,且蒸汽波及后,储层岩石中硫和黄铁矿含量均有不同程度增加,馆陶油层增幅达 10 余倍,说明热作用导致硫元素向砂岩中积淀。与油层次生气中 H<sub>2</sub>S 的含量高低变化情况完全一致,表现出受油藏地质条件控制和受开发工艺影响的特征,这种受控规律性也契合 H<sub>2</sub>S 在长时间热采后才从无到有、产出浓度因层位

而差异显著的事实。

蒸汽波及岩心的扫描电镜分析结果见图 2,图 2a,b 分别是反射电镜照片及对应的背散能谱图,图 2a 在颗粒松散的区域,含 Fe 矿物(Fe-O)形成了类似于岛屿的颗粒集合体,被油膜包裹,图 2b 中亮点密集的部分经能谱测定为黄铁矿,主要分布在含 Fe 矿物集合体的边缘。高倍数下可见较明亮的黄铁矿被周边含 Fe 矿物包裹(图 2c,d),黄铁矿可能沿着含 Fe 矿物裂隙生长。

结合黄铁矿含量数据,蒸汽未波及岩心中次生黄铁矿形成于原油稠化阶段的次生改造期<sup>[19]</sup>,原

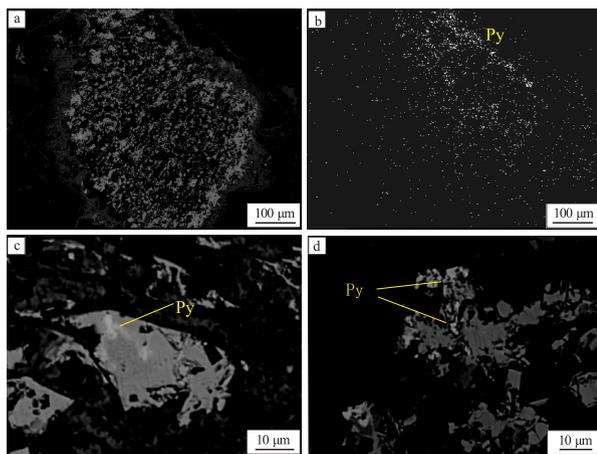


图 2 辽河盆地西部凹陷杜 84 块蒸汽驱扫描岩心含铁矿物和黄铁矿扫描电镜照片  
a.反射电镜照片;b.背散能谱;c,d.反射电镜照片

Fig.2 Scanning electron microscopy of iron-bearing minerals and pyrites in steam driven cores of block Du-84 in the western sag, Liaohe Basin

表 2 辽河盆地西部凹陷杜 84 块储层砂岩中硫元素和黄铁矿含量分析结果

Table 2 Sulfur and pyrite contents in reservoir sandstones of block Du-84 in the western sag, Liaohe Basin

井名	深度/m	层位	描述	硫含量/%	黄铁矿含量/%
杜 84-馆观 4	605	馆陶	蒸汽未波及	0.16	0.584
杜 84-馆观 6	637	馆陶	蒸汽波及	0.24	4.318
杜 84-65-67	736	兴隆台	蒸汽未波及	0.07	0.222
杜 84-试观 6	737	兴隆台	蒸汽波及	0.09	0.243

油通过厌氧微生物代谢产生的 S<sup>2-</sup> 与储层内大量存在 Fe<sup>2+</sup> 结合并以黄铁矿形式裹挟在原油中,热采阶段在热力作用下大量析出。黄铁矿产生量受油藏地球化学条件控制,馆陶油层在相对封闭的弱还原环境下,形成较多的 S<sup>2-</sup> 而原油中的有机硫含量相对较低,兴隆台地层曾遭受剥蚀,油藏处于相对开放的弱氧化环境,S<sup>2-</sup> 形成少而原油中有机硫含量相对较高。另一方面,各种成因产生的 H<sub>2</sub>S 在油层内运移过程中也会被地层中丰富的铁元素吸收形成次生黄铁矿<sup>[20]</sup>,吞吐阶段未见高浓度 H<sub>2</sub>S 可能是因为温度较低或储层中金属氧化物及相关流体对 H<sub>2</sub>S 吸附的结果<sup>[21]</sup>。

### 2.3 硫同位素特征

硫同位素是研究 H<sub>2</sub>S 成因的有效手段,常用 <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S 的比值与标准样品的千分偏差值 δ<sup>34</sup>S (CDT,‰) 来表示。油气藏中的 H<sub>2</sub>S 可以有多种来源,不论何种成因,在化学或生物化学反应过程中,一定会发生硫同位素的动力学分馏或生物代谢分馏,从而产生硫同位素组成上的差异。一般反应越快,分馏程度越小,反应程度越高,H<sub>2</sub>S 的硫同位素与硫源中的硫同位素越接近。杜 84 块 H<sub>2</sub>S 的 δ<sup>34</sup>S 值介于 4.62‰~18.97‰(图 3),原油中含硫有机质 δ<sup>34</sup>S 值介于 3.10‰~15.90‰之间,储层砂岩中的黄铁矿的硫同位素 δ<sup>34</sup>S 值介于 10.6‰~17.5‰之间,H<sub>2</sub>S、原油、黄铁矿中硫同位素范围均属于生物来源<sup>[22]</sup>,硫同位素很难判识 H<sub>2</sub>S 的来源。

## 3 H<sub>2</sub>S 成因热模拟实验

### 3.1 实验材料与仪器

实验用原油为馆陶油层蒸汽吞吐井产出原油,含硫量 0.20%,热裂解程度较低;地层水选用离子组成与馆陶组地层水离子组成相近的配制水,硫酸根离子浓度 26 mg/L;岩矿选用馆陶油层蒸汽未驱扫岩心样品,原油硫含量 0.15%,黄铁矿含量 0.584%;高干度蒸汽冷凝水选用 SAGD 注汽站高干度蒸汽冷凝水,硫酸根离子浓度 0.283 mg/L。

实验仪器主要有温控系统、高温高压反应釜、氮气瓶、取样系统、气相色谱仪。

### 3.2 实验方法

高温高压热模拟实验主要是将原油、地层水、注入蒸汽和岩矿混合后装入高温高压反应釜中,通入保护气氮气,设定实验温度和初始压力,模拟 SAGD 开发蒸汽腔环境,进行不同序列组合模拟实验,实验过程中收集各序列组合反应产生的气体,利用气相色谱仪检测 H<sub>2</sub>S 浓度(表 3),评价 H<sub>2</sub>S 物源和产出趋势。

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 H<sub>2</sub>S 生成途径

单纯的原油、地层水在 240 °C 条件下,连续加热不会产生 H<sub>2</sub>S,而原油与地层水混合后加热产生了 H<sub>2</sub>S,说明原油自身裂解困难或必须在有水存在的情况下才可能发生水热裂解,而地层水中硫酸根

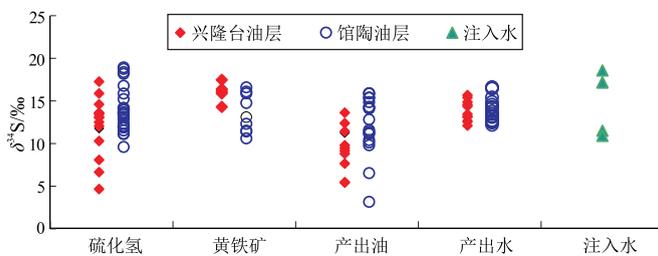


图 3 辽河盆地西部凹陷杜 84 块油、气、水、岩硫同位素分布

Fig.3 Sulfur isotopic distribution of oil, gas, water and rock in block Du-84 of the western sag, Liaohe Basin

表 3 辽河盆地西部凹陷杜 84 块热模拟实验组合序列及结果

Table 3 Results of thermal simulation experiments of block Du-84 in the western sag, Liaohe Basin

反应序列	压力/MPa	温度/°C	时间/d	H <sub>2</sub> S 体积浓度/%
原油 (20 g)	2.3	240	3	0
地层水 (20 g)	2.3	240	3	0
原油 (20 g)+岩矿 (40 g)	2.3	240	3	0
原油 (20 g)+地层水 (20 g)	2.3	240	3	3.527 56×10 <sup>-15</sup>
原油 (20 g)+地层水 (20 g)+岩矿 (40 g)	2.3	240	3	7.055 12×10 <sup>-15</sup>
原油 (20 g)+高干度蒸汽冷凝水 (20 g)	2.3	240	3	1.763 78×10 <sup>-15</sup>

离子的热化学还原要以原油中的烃类等作为必要的物质基础。“原油+地层水+岩矿”组合对比“原油+地层水”组合产生的  $H_2S$  浓度升高了 1 倍左右,表明硫化物黄铁矿对热采  $H_2S$  的生成有较大贡献,与注 38 块相关实验结果相似<sup>[23]</sup>。单纯的油砂加热后未产生  $H_2S$  气体,而加入地层水后加热却产生了  $H_2S$ ,说明油砂中的黄铁矿分解需要水的参与。杜 84 块地层水的 pH 值在 6.5~8.0 之间,平均为 7.08,加上高达 1 200 mg/L 左右的  $HCO_3^-$  离子浓度,可为  $H_2S$  的产生提供氢源;储层砂岩中积淀和离散的黄铁矿为  $H_2S$  的生成提供了硫源;开采过程中的热力作用为其创造化学热力学条件。黄铁矿分解出  $H_2S$  的化学反应热力学条件和化学反应物质条件都是充分具备的。随着次生黄铁矿的积累,在析出次生黄铁矿和形成  $H_2S$  的物理化学平衡的控制下, $H_2S$  生成量相应增加。“原油+高干度蒸汽冷凝水”组合对比“原油+地层水”组合,产生  $H_2S$  浓度减半,说明注入低矿化度蒸汽对地层水稀释后,使得地层水中硫酸根离子浓度大大降低,储层中黄铁矿分解成为  $H_2S$  的主要来源,而原油热裂解及硫酸盐热化学还原并非  $H_2S$  的主要成因。

### 3.3.2 $H_2S$ 产出趋势

按照“原油 40 g+高干度蒸汽冷凝水 20 g+地层水 20 g+岩矿 40 g”的样品比例进行高温高压热模拟实验,测试不同加热温度、不同加热时间产生的  $H_2S$  浓度,考察产生的  $H_2S$  浓度随加热温度、受

热时间的变化规律。在 240 °C 温度条件下,每隔 24 h 取一次气样进行检测(表 4),加热 12 h 后就开始有  $H_2S$  产出,反应釜中的  $H_2S$  浓度随着时间的延长而升高,48 h 后浓度基本稳定。在 12~24 h 内  $H_2S$  的生成速率随着受热时间的延长而升高,24 h 之后  $H_2S$  的生成速度开始逐渐降低,说明在温度条件及反应物总量固定的前提下, $H_2S$  的产生量是一定的,不会随着受热时间的延长而无限期地产出。

反应温度自 150 °C 开始,以 50 °C 为梯度在 300 °C 以内升温,每个温度段连续加热 48 h 后取气样测试(表 5)。当反应体系加热到温度 150 °C 左右时, $H_2S$  开始产生,浓度随加热温度的升高而升高。当温度低于 250 °C 时, $H_2S$  的产出速率随温度的升高而增大;温度高于 250 °C 后, $H_2S$  的生成速率逐渐呈现下降趋势,说明在反应物总量固定的前提下,尽管不同的含硫化合物会在不同的温度段分解,但  $H_2S$  的产生量是一定的,不会随着受热温度的升高而无限期地产出。

综上所述,黄铁矿分解是 SAGD 开发产生的  $H_2S$  的重要来源,但在低于 300 °C 的温度范围内,反应物总量固定的情况下, $H_2S$  产生量是一定的,不会随着受热时间延长和温度的不断升高而无限期地产出。

## 4 结论

(1) 辽河油田杜 84 块超稠油蒸汽热采过程中,

表 4 辽河盆地西部凹陷杜 84 块  $H_2S$  产出浓度、产出速率随受热时间的变化

Table 4 Output of hydrogen sulfide to heating time in block Du-84 of the western sag, Liaohe Basin

反应条件	压力/MPa	温度/°C	时间/h	$H_2S$ 浓度/%	增长率/(%·h <sup>-1</sup> )
原油 40 g	2.3	240	12	$6.8 \times 10^{-16}$	$5.7 \times 10^{-17}$
+ 蒸汽冷凝水 20 g	2.3	240	24	$4.1 \times 10^{-15}$	$2.8 \times 10^{-16}$
+ 地层水 20 g	2.3	240	48	$6.4 \times 10^{-15}$	$9.5 \times 10^{-17}$
+ 岩矿 40 g	2.3	240	72	$6.9 \times 10^{-15}$	$2.2 \times 10^{-17}$
	2.3	240	96	$7.1 \times 10^{-15}$	$8.7 \times 10^{-18}$

表 5 辽河盆地西部凹陷杜 84 块  $H_2S$  产出浓度、产出速率随加热温度的变化

Table 5 Output of hydrogen sulfide to heating temperature in block Du-84 of the western sag, Liaohe Basin

反应条件	压力/MPa	温度/°C	时间/h	$H_2S$ 浓度/%	增长率/(%·h <sup>-1</sup> )
原油 40 g	2.5	150	96	$1.2 \times 10^{-15}$	$1.3 \times 10^{-17}$
+ 蒸汽冷凝水 20 g	2.5	200	144	$5.2 \times 10^{-15}$	$8.3 \times 10^{-17}$
+ 地层水 20 g	2.5	250	192	$7.4 \times 10^{-15}$	$4.6 \times 10^{-17}$
+ 岩矿 40 g	2.5	300	240	$7.4 \times 10^{-15}$	0

油井次生气中普遍含有 H<sub>2</sub>S, 体积浓度介于(14~4 068)×10<sup>-6</sup>。H<sub>2</sub>S 产量受控于油藏地质条件、开发方式、开发时间和受热温度。油组间发育程度差异显著, 馆陶油层产出浓度是兴隆台油层的 80 倍。

(2) 通过硫源分析实验含硫量测定, 注入的低矿化度蒸汽对地层水 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 产生稀释作用。辽河油田杜 84 块 H<sub>2</sub>S 中的硫主要来源于岩心, 其次为原油。

(3) 黄铁矿分解是 H<sub>2</sub>S 主要产生途径。黄铁矿中硫同位素范围与 H<sub>2</sub>S、原油基本一致, 均属于生物来源。黄铁矿起源于成藏期原油稠化阶段, 大量形成于热采开发阶段。H<sub>2</sub>S 的产生是黄铁矿积淀到一定程度的结果, 注蒸汽热力作用为其富集与分解提供能量并创造了化学热力学条件。

(4) 通过不同温度和时间下的热模拟实验, 受热温度和时间对 H<sub>2</sub>S 生成正相关。研究区原油和储层矿物硫含量低于 0.25%, 蒸汽热采过程中 H<sub>2</sub>S 的产出浓度和规模不会太大, 但在局部富集后可达到中度危险等级以上浓度。建议在方式转换前加强油藏地球化学预先研究, 并采取应对措施。

#### 参考文献:

- [1] GILLIS K A, THIMM H F. Simulation of gas production in SAGD [C]//SPE/PS-CIM International Conference on Horizontal Well Technology. Calgary: Society of Petroleum Engineers, 2010.
- [2] 张静岩, 朱光有, 田建波, 等. 注蒸汽开采稠油过程中 H<sub>2</sub>S 的形成 [J]. 天然气地球化学, 2007, 18(6): 798-802.  
ZHANG Jingyan, ZHU Guangyou, TIAN Jianbo, et al. Formation of H<sub>2</sub>S during thermal recovery for viscous oil by steam [J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(6): 798-802.
- [3] 王武昌, 李玉星, 潘鑫鑫, 等. 稠油及超稠油脱硫化氢技术研究 [J]. 科学技术与工程, 2010, 10(4): 886-890.  
WANG Wuchang, LI Yuxing, PAN Xinxin, et al. Study on methods of removing H<sub>2</sub>S in heavy and super heavy oil [J]. Science Technology and Engineering, 2010, 10(4): 886-890.
- [4] 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.  
ZHU Guangyou, ZHANG Shuichang, LI Jian, et al. Formation and distribution of hydrogen sulfide bearing gas in China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(3): 18-21.
- [5] 黄毅, 杨俊印, 吴拓, 等. 辽河油田稠油区块硫化氢分布特征及成因研究 [J]. 天然气地球科学, 2008, 19(2): 255-260.  
HUANG Yi, YANG Junyin, WU Tuo, et al. Distribution and origin of hydrogen sulphide in heavy oil block, Liaohe Oil-Field [J]. Natural Gas Geoscience, 2008, 19(2): 255-260.
- [6] 林日亿, 罗建军, 王新伟, 等. 非含硫金属盐对稠油水热裂解生成硫化氢影响实验 [J]. 石油学报, 2016, 37(2): 237-241.  
LIN Riyi, LUO Jianjun, WANG Xinwei, et al. An experiment on

the influences of non-sulfur-bearing metal salt on hydrogen sulfide formation by aquathermolysis reaction of heavy oils [J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(2): 237-241.

- [7] 谢增业, 李志生, 王春怡, 等. 硫化氢生成模拟实验研究 [J]. 石油实验地质, 2008, 30(2): 192-195.  
XIE Zengye, LI Zhisheng, WANG Chunyi, et al. Study on generation of hydrogen sulfide by simulation experiment [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2008, 30(2): 192-195.
- [8] 林日亿, 宋多培, 周广响, 等. 热采过程中硫化氢成因机制 [J]. 石油学报, 2014, 35(6): 1153-1159.  
LIN Riyi, SONG Duopei, ZHOU Guangxiang, et al. Hydrogen sulfide formation mechanism in the process of thermal recovery [J]. Acta Petrolei Sinica, 2014, 35(6): 1153-1159.
- [9] 王建俊, 鞠斌山, 陈常红, 等. 超稠油 FAST-SAGD 技术影响因素分析 [J]. 特种油气藏, 2016, 23(2): 89-92.  
WANG Jianjun, JU Binshan, CHEN Changhong, et al. Analysis on influencing factors of FAST-SAGD technology for ultra-heavy oil [J]. Special Oil and Gas Reservoirs, 2016, 23(2): 89-92.
- [10] 张忠义, 杨新标, 冯昕. 辽河油区曙一区杜 84 块馆陶组超稠油油藏封阻机理及封阻能力 [J]. 油气地质与采收率, 2006, 13(6): 23-25.  
ZHANG Zhongyi, YANG Xinbiao, FENG Xin. Plugging mechanism and capacity of ultraheavy oil reservoirs in Cuntao Formation of Du 84 Block, Shu 1 area, Liaohe petroliferous province [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2006, 13(6): 23-25.
- [11] 田楠, 牛洪彬, 马团校, 等. 渤中坳陷渤中 25-1/S 油田硫化氢成因研究 [J]. 天然气地球科学, 2012, 23(3): 438-442.  
TIAN Nan, NIU Hongbing, MA Tuanxiao, et al. Hydrogen sulfide genesis in BZ 25-1/S oilfields, Bozhong Depression [J]. Natural Gas Geoscience, 2012, 23(3): 438-442.
- [12] 戴金星. 中国含硫化氢的天然气分布特征、分类及其成因探讨 [J]. 沉积学报, 1985, 3(4): 109-120.  
DAI Jinxing. Distribution, classification and origin of natural gas with hydrogen sulphide in China [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1985, 3(4): 109-120.
- [13] 向廷生, 万家云, 蔡春芳. 硫酸盐还原菌对原油的降解作用和硫化氢的生成 [J]. 天然气地球科学, 2004, 15(2): 171-173.  
XIANG Tingsheng, WAN Jiayun, CAI Chunfang. Treatment of crude oils using sulphate-reducing bacteria H<sub>2</sub>S formations [J]. Natural Gas Geoscience, 2004, 15(2): 171-173.
- [14] 宫俊峰, 王秋霞, 刘岩. 不同形态硫化物对稠油热采硫化氢产生的贡献分析 [J]. 油气地质与采收率, 2015, 22(4): 93-96.  
GONG Junfeng, WANG Qiuxia, LIU Yan. Analysis on contribution of different forms of sulfides to hydrogen sulfide produced in the process of heavy oil thermal recovery [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2015, 22(4): 93-96.
- [15] 王潜. 辽河油田油井硫化氢产生机理及防治措施 [J]. 石油勘探与开发, 2008, 35(3): 349-354.  
WANG Qian. Generation mechanism and control measures for H<sub>2</sub>S in oil wells, Liaohe Oilfield [J]. Petroleum Exploration and Development, 2008, 35(3): 349-354.

- 2016.
- [5] 徐军. 3-(N,N-二甲基十二烷基胺)-2-羟基-丙基磺酸溶液性质、模拟及应用研究[D]. 济南: 山东大学, 2007.  
XU Jun. Investigation into properties and behaviors of 3-(n, n-dimethyldodecylammonio)-2-hydroxypropopanesulfonate [D]. Jinan; Shandong University, 2007.
- [6] 梁向东, 银建中. 实验与 MD 模拟探究基于 LS-45 的超临界 CO<sub>2</sub> 微乳液结构[J]. 应用科技, 2017, 44(4): 70-74.  
LIANG Xiangdong, YIN Jianzhong. Study on micro-structure of scCO<sub>2</sub> microemulsion with LS-45 by experiment and molecular dynamics simulation method [J]. Applied Science and Technology, 2017, 44(4): 70-74.
- [7] 乔贵民. 表面活性剂改变亲油岩石润湿性的分子模拟研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2012.  
QIAO Guimin. Molecular simulation of wettability alteration of oil-wet rock using surfactants [D]. Qingdao; China University of Petroleum (East China), 2012.
- [8] 牟雷. 纳米尺度下液体的流动机理研究进展[J]. 断块油气田, 2017, 24(5): 666-669.  
MU Lei. Advances in nanoscale liquid flow mechanisms [J]. Fault-block Oil & Gas Field, 2017, 24(5): 666-669.
- [9] 蒲万芬, 季晓靖, 金发扬, 等. 表面活性剂与油相动态界面张力影响因素研究[J]. 化学研究与应用, 2015, 27(11): 1655-1659.  
PU Wanfen, JI Xiaojing, JIN Fayang, et al. Study on dynamic interfacial tension of surfactants with oil phase [J]. Chemical Research and Application, 2015, 27(11): 1655-1659.
- [10] 郭宇. 耐高温抗盐型复合表面活性剂驱油体系的合成及应用[J]. 断块油气田, 2018, 25(2): 258-261.  
GUO Yu. Synthesis and application of oil displacement system of temperature-resistant and salt-resistant high-efficiency composite surfactant [J]. Fault-block Oil & Gas Field, 2018, 25(2): 258-261.
- [11] 吴伟. 特高温中低渗透油藏乳液表面活性剂驱提高采收率技术[J]. 油气地质与采收率, 2018, 25(2): 72-76, 82.  
WU Wei. Enhanced oil recovery technology of emulsion-surfactant flooding for extra-high temperature and mid-low permeability reservoirs [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2018, 25(2): 72-76, 82.
- [12] 倪军, 王成俊, 高怡文. 特低渗油藏表面活性剂驱潜力评价新模型[J]. 特种油气藏, 2018, 25(1): 68-72.  
NI Jun, WANG Chengjun, GAO Yiwen. A new evaluation model for the surfactant flooding potential in ultra-low permeability reservoir [J]. Special Oil and Gas Reservoirs, 2018, 25(1): 68-72.
- [13] 王磊. 超临界二氧化碳剥蚀原油机理的分子模拟研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2014.  
WANG Lei. Molecular simulation of oil detachment and erosion mechanism by supercritical carbon dioxide [D]. Qingdao; China University of Petroleum (East China), 2014.
- (编辑 徐文明)
- 
- (上接第 273 页)
- [16] 程显彪, 刘春天. 四氢噻吩水热裂解反应化学平衡分析[J]. 石油天然气学报, 2005, 27(5): 715-717.  
CHENG Xianbiao, LIU Chuntian. Chemical equilibrium analysis of hydrolysis of tetrahydrothiophene [J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2005, 27(5): 715-717.
- [17] 朱光有, 张水昌, 梁英波. 川东北飞仙关组 H<sub>2</sub>S 的分布与古环境的关系[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(4): 65-69.  
ZHU Guangyou, ZHANG Shuichang, LIANG Yingbo. Relationship between palaeoenvironment and the distribution of H<sub>2</sub>S in Feixianguan Formation, NE Sichuan Province [J]. Petroleum Exploration and Development, 2005, 32(4): 65-69.
- [18] 王磊, 韩润生, 张艳, 等. 云南会泽铅锌矿田硫同位素研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(6): 1248-1256.  
WANG Lei, HAN Runsheng, ZHANG Yan, et al. Sulfur isotopic geochemistry of the Huize Pb-Zn Ore Field in Yunnan Province [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2016, 35(6): 1248-1256.
- [19] 熊连桥, 于福生, 姚根顺, 等. 砂砾岩储层中黄铁矿的油气地质意义: 以准噶尔盆地车 60 井区齐古组为例[J]. 岩性油气藏, 2017, 29(4): 73-80.  
XIONG Lianqiao, YU Fusheng, YAO Genshun, et al. Petroleum geological significance of pyrite in glutenite reservoirs: a case of Qigu Formation in Che 60 well field, Junggar Basin [J]. Lithologic Reservoirs, 2017, 29(4): 73-80.
- [20] 罗厚勇, 刘文汇, 王万春, 等. 四川盆地彭水地区五峰组黑色页岩中硫酸盐热化学还原反应矿物学研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2015, 34(2): 330-333.  
LUO Houyong, LIU Wenhui, WANG Wanchun, et al. Discovery of the mineralogical evidence of the thermochemical sulfate reduction in black shale [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2015, 34(2): 330-333.
- [21] 施永辉, 朱岳年. 天然气中 H<sub>2</sub>S 的分布预测[J]. 天然气地球科学, 1994, 5(1): 39-42.  
SHI Yonghui, ZHU Yuenian. Prediction of hydrogen sulphide distribution in natural gases [J]. Natural Gas Geoscience, 1994, 5(1): 39-42.
- [22] 刘文汇, 腾格爾, 张中宁, 等. 四川盆地高硫天然气成藏机理的同位素研究[J]. 中国科学: 地球科学, 2017, 47(2): 166-178.  
LIU Wenhui, TENGGER, ZHANG Zhongning, et al. An isotope study of the accumulation mechanisms of high-sulfur gas from the Sichuan Basin, southwestern China [J]. Science China Earth Sciences, 2016, 59(11): 2142-2154.
- [23] 宋多培. 注蒸汽热采硫化氢生成规律研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2015.  
SONG Duopei. Hydrogen sulphide formation rule of steam injection thermal recovery [D]. Qingdao; China University of Petroleum (East China), 2015.
- (编辑 黄娟)