

Вестник Евразийской науки / The Eurasian Scientific Journal <https://esj.today>

2022, №2, Том 14 / 2022, No 2, Vol 14 <https://esj.today/issue-2-2022.html>

URL статьи: <https://esj.today/PDF/30NZVN222.pdf>

Ссылка для цитирования этой статьи:

Голизаде, Х. Происхождение и механизм появления сероводорода на примере одного газового месторождения палео-высоты Прибрежного Фарса, Иран / Х. Голизаде // Вестник евразийской науки. — 2022. — Т. 14. — № 2. — URL: <https://esj.today/PDF/30NZVN222.pdf>

For citation:

Gholizadeh H. Origin and detection of hydrogen sulfide from the discovery of a single paleo-altitude gas field in Coastal Fars, Iran. *The Eurasian Scientific Journal*, 14(2): 30NZVN222. Available at: <https://esj.today/PDF/30NZVN222.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.).

Голизаде Хамидреза

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва, Россия
Аспирант

E-mail: H.Gholizadeh@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8223-4454>

Происхождение и механизм появления сероводорода на примере одного газового месторождения палео-высоты Прибрежного Фарса, Иран

Аннотация. В последние годы наблюдается, что содержание сероводорода (H_2S) как нежелательного компонента в природном газе постоянно повышается на нескольких месторождениях в прибрежном Фарсе в Иране. Определение происхождения и механизма образования сероводорода в газовых и нефтяных коллекторах имеет большое значение, для прогнозирования скорости его распространения и контроля процесса окисления резервуара. Основной целью данного исследования является выявление основной сценарии образования сероводорода на одном месторождении группы Парсиана в этом регионе. Детальное геологическое изучение и результаты изотопного анализа серы были применены для понятия процесса возникновения сероводорода. $\delta^{34}S$ ангидрита колеблется от +9,62 до +32,14 ‰ от пермского до триасового отложения, а $\delta^{34}S$ сероводорода колеблется в диапазоне от -9,8 до -7,3 ‰. Относительная высокая температура пласта (~95°C) ограничивает деятельности бактерий (BSR). Более того, изотопный состав серы H_2S , производящего путем BSR бывают относительно легче чем то, что измерено в данной работе. Изучение биомаркеров указывает на то, что нефтематеринская порода формировалась в восстановительных морских обстановках, в результате чего отсутствует значительного концентрации органической серы. Соответственно, термический крекинг нефти/керогена не может приводить к возникновению большого объема сероводорода. Однако изотопный состав ангидрита и полученного H_2S совместим с возможным изотопным фракционированием, которое может происходить путем термохимического восстановления сульфата (TSR) при данной температуре. Таким образом, был сделан вывод, что TSR является основным фактором, ответственным за появление H_2S на этом месторождении.

Ключевые слова: сера; сероводород; окисление резервуара; термохимические восстановление сульфата; изотоп серы; изотопное фракционирование; Прибрежный Фарс

Актуальность

В последние годы в районе прибрежного Фарса на юго-западе Ирана было зафиксировано постоянное увеличение концентраций сероводорода (H_2S). Сероводород, является нежелательным компонентом природного газа, который может отрицательно влиять на свойства природного газа и приводить к коррозии производственного оборудования, поэтому важно понять его происхождение в нефтяных и газовых резервуарах. Определение механизма генерации H_2S способствует созданию точной модели распределения H_2S и контролю повышения его содержания.

Введение

Прибрежный Фарс является основной газоносной территорией в Иране, где значительная часть газа приходится на палеозойскую нефтегазосную систему [1]. Шанул — это одно из месторождений данного региона, где наблюдается увеличение концентрации сероводорода (H_2S) в некоторых его скважинах. Сероводород — нежелательный компонент природного газа и конденсатов, который очень токсичен и вызывает сильную коррозию производственного оборудования. Присутствие H_2S может критически повлиять на экономическую целесообразность открытия углеводородов [2], поэтому важно понять механизмы и условия образования H_2S . Происхождение H_2S известно и обсуждалось многими авторами [3–5]. Согласно приведенным выше авторам, тремя основными источниками H_2S в коллекторах углеводородов являются: (1) Сульфатвосстанавливающие бактерии (BSR); является обычным источником H_2S в низкотемпературной зоне, где $0 < T < 60–80^{\circ}C$ [6], и обычно приводит к низким уровням H_2S в газе, (2) Термохимическое восстановление сульфата (TSR); происходит при реакции иона сульфата (ангидрида) и углеводородных компонентов и способствует высокой концентрации H_2S в газах в высокотемпературных средах ($80–100 < T < 150–200^{\circ}C$) [7], (3) Термическое разложение органических веществ (нефти, битума и керогена); происходит во время формирования нефти и не может вносить значительный объем H_2S в газ из-за ограниченного количества органической серы в этих материалах [3]. Основная цель работы состоит в том, чтобы выявить какой из данных механизмов приводит к образованию сероводорода на месторождении Шанула.

Геология

Прибрежный Фарс является основным газодобывающим регионом в Иране, который содержит осадочные породы от докембрия до современного возраста. Палеозойская нефтегазовая система является основной нефтегазовой системой в прибрежного Фарса и Персидского залива [8; 9]. Рисунок 1 иллюстрирует, что на изучаемом месторождении газоносные породы в основном ограничены стратиграфическими подразделениями Перми и Триаса, которые можно выделить на три основных яруса: нижний раннепермский Фараганский ярус, сложенный терригенными породами; средний позднепермский Даланский ярус, сложенный карбонатными породами и эвапоритами; и Канганский ярус в верхнем раннем триасе, сложенный массивными карбонатными породами [10]. Даланский ярус выделяется на три основных подъяруса: нижний Далан (K_5), Нар (K_4) и верхний Далан (K_3). Далан образовался в результате резкого подъема уровня моря в пермском периоде, и литологически представлен известняками и доломитами в нижней и верхней и ангидритами в средней (Нарской пачке) части. Канганский ярус сформировался в тем не менее аналогичной среде, поэтому его литологический состав подобен Далану, хотя в некоторых скважинах зафиксированы темно-серые глинистых слои. Канган выделяется на два подъяруса (K_1 и K_2) [11].

Даштакский ярус, состоящий из слоев ангидрита и доломита, является эффективной покрывающей породой, а сланцы, Силурийского отложения, представляет собой нефтематеринскую породу [8; 10].

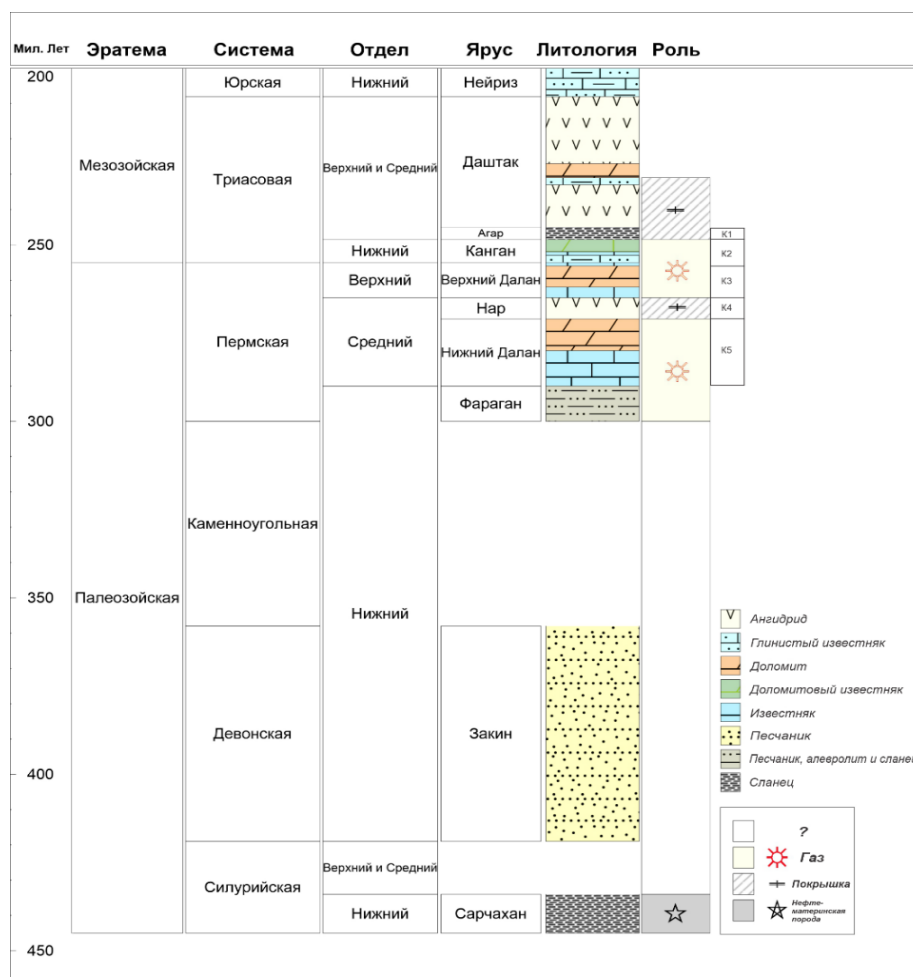


Рисунок 1. Литолого-стратиграфическая характеристика изучаемого района с указанием коллектора, нефтематеринской породы и покрывки [8]

Методология

С целью изучения происхождения образуемого H_2S в данном районе были изучены и сопоставлены результаты изотопного анализа серы 4-х проб сероводорода по ранее опубликованным данным и 4-х проб ангидрида, как основного источника иона сульфата. Для проведения изотопного анализа серы ($\delta^{34}S$) ангидридов, 4 образца из имеющихся кернов были извлечены и измельчены лабораторным дробильным инструментом. Образцы были взвешены в оловянных капсулах с оксидом вольфрама в лаборатории и затем были загружены в элементный анализатор VarioEL III для мгновенного сжигания при температуре $1800^\circ C$. Выделившиеся газы переносятся гелием для очистки и разделения. Газ SO_2 подается в масс-спектрометр соотношения изотопов Delta-Plus для анализа.

Полученные результаты и обсуждение

В данном регионе пластовая температура колеблется от 85 до $105^\circ C$ от верхней до нижней части газовой залежи (глубина залегания $2600-3800$ м), а средняя концентрация H_2S

составляет 15–50 ppm (< 1 %). Этот диапазон температур очень проблематичен для интерпретации механизма генерации H₂S, поскольку он высок для выживания бактерий и минимален для возникновения TSR [12].

Результаты изотопного анализа серы могут быть хорошим показателем того, какая реакция является ответственным механизмом для образования H₂S. Результаты анализа состава и изотопов серы для 4 образцов сероводорода приведены в таблице 1, в которой обнаружено, что δ³⁴S H₂S изменяется от -9,8 до -7,3 ‰.

Таблица 1

Изотопный состав сероводорода δ³⁴S из эксплуатационных скважин [13]

Образец	Скважина	Блок резервуара	Глубина	δ ³⁴ S H ₂ S
1	СКВ. А	Триасовый	2822	-7,9
2	СКВ. Б	Пермский	3141	-9
3	СКВ. В	Пермский	3653	-9,8
4	СКВ. Г	Пермский	3739	-7,3

В таблице 2 показывается, что значение изотопа серы (δ³⁴S) ангидритов изменяется от +9,62 до +32,14 ‰. Граница Перми и Триаса проходит в пределах границы Верхний Далан-Канган и характеризуется изменением значений δ³⁴S, которое соответствует общему характеру эволюции изотопного состава с позднего докембрия и подтверждает факт, о том, что вторичные процессы в целом не изменили первоначальную изотопов серы ангидрита [14].

Таблица 2

Изотопный анализ δ³⁴S ангидрита из 2-х разведочных скважин

Образец	Глубина	Блок резервуара	δ ³⁴ S — ангидрита
1	2293	Триасовый	+30,56
2	3384	Триасовый	+32,14
4	3901	Пермский	+9,62
5	4283	Пермский	+10,85

Первоначальный разрыв связи S-O во время BSR обычно включает кинетическое фракционирование от -15 до -30 ‰ в зависимости от конкретных типов участвующих бактерий и скорость их роста. Последующее фракционирование изотопов серы может быть даже больше, если образуются промежуточные соединения, такие как тиосульфат или полисульфиды, потому что бактериальное восстановление этих соединений включает дополнительное отрицательное фракционирование и диспропорционирование обогащения полученного сульфида ³²S. Таким образом, составное отрицательное фракционирование до -65 ‰ может быть получено во время BSR [15; 16].

Экспериментальные работы выявили также значительный кинетический изотопный эффект серы во время TSR. Кинетическое фракционирование изотопов серы во время первоначальный абиологический разрыв связи S-O в интересующем температурном диапазоне составляет около 20 при температуре 100°C, 15 при 150°C и 10 при 200°C и далее уменьшается с увеличением температуры [17].

Кинетическое фракционирование изотопов серы во время выделения H₂S в результате термического созревания обычно составляет менее -2 ‰ [3]. Следовательно, H₂S, высвобождаемый при термическом крекинге соединения NSO, изотопно подобен его исходной нефти / исходному керогену.

Результаты анализа биомаркерных параметров газового конденсата (Pr/Ph > 1,0) в данном регионе указывают на то, что нефтематеринская порода представлена сапропелевым типом органического, которые формировались в восстановительных морских обстановках, что

в результате исключает любую возможность значительного содержания органических соединений серы [18].

$\delta^{34}\text{S}$ сероводородных газов на исследуемом месторождении по средним значениям равен $-8,5\%$, что приблизительно на 18% ниже, чем $\delta^{34}\text{S}$ ангидридов пермского возраста ($+10,2$ по средним значениям), и может быть следствием TSR пермского ангидрита на более глубоких участках с соответствующим температурным режимом ($\sim 100^\circ\text{C}$) в течение длительного периода геологического времени. Затем произведенный H_2S мигрировал в верхние пласты-коллекторы Верхнего Далана и триасово-канганские отложения. Следовательно, наиболее вероятно, что пермские ангидриты обеспечивают необходимый сульфат процессу TSR и Однородность H_2S с точки зрения $\delta^{34}\text{S}$ и частоты менее 1% как в триас-канганских, так и в пермско-верхнедаланских отложениях, подтверждает единый его источник. Сравнительная низкая концентрация H_2S объясняется начальной фазой реакций TSR [12].

Заключение

Результаты изотопного состава серы ангидридов и сероводорода указывают на то, что термохимическое восстановление сульфата является наиболее вероятным сценарием образования H_2S в изучаемом месторождении. Изотопный состав сероводорода слишком положителен для учета бактериальной активности, но, сравнивая с изотопным составом ангидридов, хорошо соответствуют возможному фракционированию, которое может произойти в результате процесса TSR. Биомаркерные исследования показывают, что нефтематеринская порода отложена в восстановительных морских обстановках и не может содержать заметного объема органической серы для генерации сероводорода путем термического разложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kashfi, M.S., "Geology of the Permian 'supergiant' gas reservoirs in the greater Persian Gulf area", *Journ. Petroleum Geology*, vol. 15, pp. 465–480, 1992.
2. Worden, R.H. and Smalley, P.C., "H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi", *Chemical Geology*, vol. 133, pp. 157–171, 1996.
3. Orr, W.L., "Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas", *Advances in Organic Geochemistry*, pp. 571–597, 1975.
4. Orr, W., "Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas", *Advances in Organic Geochemistry*, pp. 571–597, 1977.
5. Machel, H., "Some aspects of diagenetic sulphate-hydrocarbon redox-reactions", *Geol. Soc. Spec. Publ*, vol. 36, pp. 15–28, 1987.
6. Machel, H.G., Krouse, H.R. and Sassen, R., "Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulphate reduction", *Application Geochemistry*, 1995.
7. Anisimov, A.L., "Conditions of abiogenic reduction of sulfates in oil-and-gas bearing basins", *Geokhimiya*, vol. 11, pp. 1692–1702, 1978.
8. Bordenave, M., "Gas Prospective Areas in the Zagros Domain of Iran and in the Gulf Iranian Waters", AAPG Annual Meeting, 10 March 2003.

9. Bordanev, M.L. and Hegre, J.A., "Current distribution of oil and gas fields in the Zagros Fold Belt of Iran and contiguous offshore as the result of the petroleum systems", Geological Society of London, vol. 330, no. 1, 2010.
10. Bordanev, M.L., "The origin of the Permo-Triassic gas accumulations in the Iranian Zagros foldbelt and contiguous offshore area: a review of the Palaeozoic petroleum system", Journal of Petroleum Geology, vol. 31, pp. 3–42, 2008.
11. Insalaco, E., Lescanne, M., Masse, P., Walgenwitz, F., Sudrie, F., Thirybastien, P., Roumagnac, A., Fraisse, C., Kamali, M., Moallemi, A., Lotfpour, M., Monibi, S. and Gaillot, J., "Correlation of the Upper Dalan/Kangan Formation between offshore Iran and the Zagros: Impact of lateral changes in facies and diagenesis on reservoir quality", in Society of Petroleum Engineering, Abu Dhabbi, 2004.
12. Aali, J. and Rahmani, O., "H₂S — Origin in South Pars gas field from Persian Gulf, Iran", Journal of Petroleum Science and Engineering, Vols. 86–87, pp. 217–224, 2012.
13. Karimian, A., Kalantariasl, A., Kamali, M. and Akbarifard, M.G., "Reservoir Gas Isotope Fingerprinting and Mechanism for Increased H₂S: An Example from Middle East Shanul Gas Field," Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 199, pp. 3–4, 2021.
14. Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H. and Sak, I., "The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine-sulfate and their mutual interpretation", Chemical Geology, vol. 28, pp. 199–260, 1980.
15. Ohomoto, H. and Rye, R.O., "Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H.L. (Ed.), Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits", Wiley, New York, pp. 509–567, 1979.
16. Coleman, M., "Geochemistry of diagenetic non-silicate minerals kinetic consideration", Philos. Trans. R. Soc. Lond. A315, pp. 39–56, 1985.
17. Kiyosu, Y., Krouse, H.R. and Viau, C.A., "Carbon isotope fractionation during oxidation of light hydrocarbon gases", ACS Symposium Series, vol. 429, pp. 633–641, 1990.
18. Aali, J. and Rahmani, O., "Evidences for secondary cracking of oil in South Pars field, Persian Gulf, Iran", Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 76, pp. 85–92, 2011.

Gholizadeh Hamidreza

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

E-mail: H.Gholizadeh@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8223-4454>

Origin and detection of hydrogen sulfide from the discovery of a single paleo-altitude gas field in Coastal Fars, Iran

Abstract. In recent years, it has been observed that the content of hydrogen sulfide (H₂S) as an undesirable component in natural gas is constantly increasing at several fields in coastal Fars in Iran. Determination of the origin and mechanism of formation of hydrogen sulfide in gas and oil reservoirs is of great importance for predicting the rate of its distribution and controlling the process of reservoir souring. The main purpose of this study is to identify the main scenario for the generation of hydrogen sulfide in a gas field of Parsian group fields in this region. Detailed geological study and the results of sulfur isotopic analysis have been applied to understand the process of hydrogen sulfide production. The $\delta^{34}\text{S}$ of anhydrite ranges from +9.62 to +32.14 ‰ from Permian to Triassic deposits, while the $\delta^{34}\text{S}$ of hydrogen sulfide ranges from -9.8 to -7.3 ‰. Relative high formation temperature (~95°C) limits bacterial activity (BSR). Moreover, the sulfur isotopic composition of H₂S produced by BSR is relatively lighter than what is measured in this work. The study of biomarkers indicates that the source rock was formed in oxic marine environments, as a result of which there is no significant concentration of organic sulfur. Accordingly, thermal cracking of oil/kerogen cannot produce a large amount of hydrogen sulfide. However, the isotopic composition of the anhydrite and H₂S produced is compatible with the possible isotopic fractionation that can occur by thermochemical sulfate reduction (TSR) at a given temperature. Therefore, it was concluded that TSR is the main factor responsible for the occurrence of H₂S in this field.

Keywords: sulfur; hydrogen sulfide; reservoir souring; thermochemical sulfate reduction; sulfur isotope; isotope fractionation; Coastal Fars