

# 渤中坳陷渤中 25-1/S 油田硫化氢成因研究

田楠<sup>1</sup>,牛洪彬<sup>2</sup>,马团校<sup>1</sup>,李洋冰<sup>2</sup>

(1. 中海石油(中国)有限公司天津分公司,天津 300452;

2. 中海油能源发展股份有限公司采油技术服务分公司,天津 300452)

**摘要:**硫化氢是天然气和石油伴生气中的一种有害成分,会给油气的安全生产带来隐患。在渤海湾盆地渤中坳陷渤中 25-1/S 油田开发期间,在多口井中检测到硫化氢,含量达到 $(5\sim 318)\times 10^{-6}$ 。通过天然气、硫酸盐、硫化亚铁等样品的实验分析,对该油田明化镇组下段和沙河街组硫化氢成因进行研究,认为渤中 25-1/S 油田硫化氢与油气同源,来源于古近系沙河街组干酪根的热分解。

**关键词:**渤中 25-1/S 油田;硫化氢;硫同位素;成因

**中图分类号:**TE122.1

**文献标志码:**A

**文章编号:**1672-1926(2012)03-0438-05

**引用格式:**Tian Nan, Niu Hongbin, Ma Tuanxiao, *et al.* Hydrogen sulfide genesis in BZ 25-1/S oil-fields, Bozhong depression[J]. Natural Gas Geoscience, 2012, 23(3): 438-442. [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.]

## 0 引言

硫化氢是天然气和石油伴生气中的一种有害成分,高含量硫化氢的存在给油气藏开发、钻井技术、增产措施、井筒工艺、地面工程等带来不少困难。一般油气田中,天然气以甲烷为主,非烃类很少,但也有部分例外。根据文献[1],天然气组分中硫化氢含量在 70%以上称为硫化氢气田,硫化氢含量在 2%~70%(即硫化氢浓度为 30.780~1 077.3g/m<sup>3</sup>)之间的气田称为高硫化氢气田。天然气中硫化氢的高低一般受储层的岩性控制,我国天然气中硫化氢含量大于 1%的油藏全部发生在碳酸盐岩中,分布的地层有震旦系、奥陶系、二叠系、三叠系和古近系(孔店组和沙河街组),而碎屑岩中天然气中硫化氢的含量很低甚至没有。我国已在四川、塔里木、鄂尔多斯、渤海湾、松辽等含油气盆地中发现了含硫化氢天然气<sup>[2-6]</sup>。

自然界中,硫化氢可以有热化学硫酸盐还原、微生物硫酸盐还原和有机质热裂解等多种成因<sup>[7]</sup>。国内外学者<sup>[8]</sup>普遍采用硫化氢含量、硫同位素值、成岩体系、硫酸盐矿物是否被方解石交代、方解石和二氧

化碳  $\delta^{13}\text{C}$  值等特征来对硫化氢成因进行判识。虽然对于海相气藏中硫化氢来源做了大量研究,但关于碎屑岩中硫化氢的形成机制、分布规律、成藏控制因素等研究较为薄弱。在渤海湾盆地渤中 25-1/S 油田钻完井作业期间,有多口井发现硫化氢,含量达到 $(5\sim 318)\times 10^{-6}$ ,其储层为碎屑岩储集体。渤中 25-1/S 油田硫化氢含量基本与辽河油田、大港油田、孤岛油田、胜坨油田等的情况类似,硫化氢含量低、不同井之间变化大,而且受构造影响较大,具有典型的碎屑岩油田含硫化氢的特点。为了厘清该地区油气藏硫化氢来源与成因机制,本文通过分析天然气中硫化氢含量、甲烷及乙烷碳同位素和硫酸盐岩和黄铁矿中硫同位素等地球化学参数,拟对该油田明化镇组下段和沙河街组硫化氢成因进行研究,以为渤中 25-1/S 油田的开发提供借鉴,为硫化氢形成机制的认识提供参考。

## 1 渤中 25-1/S 油田概况

渤中 25-1/S 油田是指相邻的渤中 25-1 油田和渤中 25-1S 油田 2 个油田,其位于渤海南部海域,西北距塘沽 150km,东南距龙口 127km。渤中 25-1/S

油田在构造上位于渤海湾盆地渤中坳陷渤南凸起西端倾没部位,渤中凹陷与黄河口凹陷的分界处(图 1),是油气聚集的有利场所。渤中 25-1 油田发现于 1994 年,由古近系沙河街组和新近系明化镇组 2 个油藏构成,2003 年投产,主要目的层是古近系沙河街组,属典型的自生自储型成藏组合,其中烃源岩和储层均为沙河街组,盖层为东营组二段和东营组三段。渤中 25-1S 油田发现于 1998 年,也是由古近系沙河街组和新近系明化镇组 2 个油藏构成,2004 年投产,主要目的层为新近系明化镇组下段,属典型的下生上储型成藏组合,其中烃源岩为沙河街组、东营组三段和东营组二段,储集层主要为东营组二段、东营组一段、馆陶组和明化镇组下段,区域盖层为明化镇组<sup>[9]</sup>。渤中 25-1/S 油田自上而下钻遇的地层有:第四系平原组,新近系明化镇组、馆陶组和古近系东营组、沙河街组。

胡勇等<sup>[10]</sup>通过对渤中 25-1/S 油田进行大量的岩心观察、粒度分析、古生物分析、沉积学编图及区域地震分析,结合区域沉积特点,指出研究区明化镇组下段为浅水三角洲沉积环境,发育浅水三角洲平原、前缘和前三角洲 3 个亚相。该区浅水三角洲前缘亚相沉积不同于经典的三角洲沉积,其特征是三角洲前缘亚相的河口坝微相不发育,浅水三角洲前缘亚相的骨架砂体以分支流水道砂体为主。明化镇组下段储集砂体主要发育水平层理、波状层理和低角度交错层理。

渤中 25-1/S 油田明化镇组下段油藏为正常温度和压力系统。油藏压力为 11.45~16.24MPa,温度在 60~75℃ 之间。渤中 25-1/S 油田原油密度、黏度分布均表现为自西南向东北降低,即靠近主断层一侧原油密度低、远离主断层一侧原油密度高的特点。

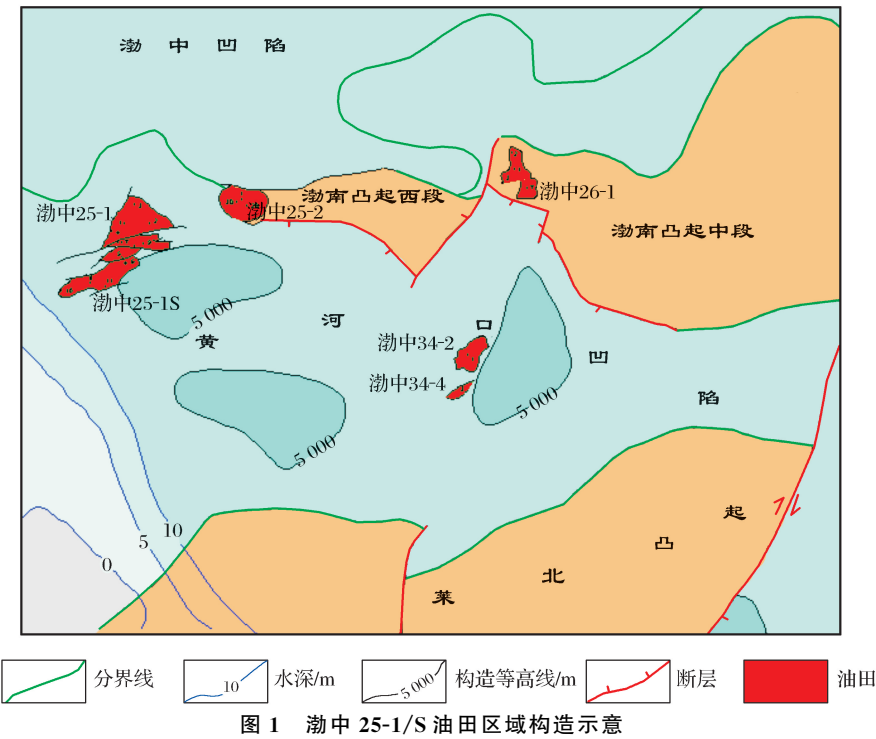


图 1 渤中 25-1/S 油田区域构造示意

2 硫化氢的成因及证据

通常情况下,碎屑岩中硫化氢的成因是干酪根裂解,Tissot 等<sup>[11]</sup>曾指出石油与干酪根在过热阶段裂解能生成少量硫化氢。石油与腐泥型干酪根裂解可形成碳残渣、水、二氧化碳、干气和少量硫化氢。这种裂解成因的硫化氢具有 2 个特点,其一是位于过热地层中,其二是硫化氢在气体中含量一般小于 2%。如威远气田震旦系气藏天然气中,二氧化碳含

量为 3%~5%,绝大部分井硫化氢含量为 0.9%~1.5%,仅有 2 口井硫化氢含量大于 2%,根据组合气体分子式<sup>[2]</sup>换算可得过热形式的气组合中硫化氢含量约占该气组合总体积的 1.9%。

2.1 渤中 25-1/S 油田天然气成因

渤中 25-1/S 油田明化镇组下段天然气甲烷含量为 97.09%~98.68%,乙烷含量为 0.07%~0.5%,非烃含量为 0.24%~1.07%,属干气;其甲烷碳同位素值为 -48.7‰~-50.2‰,乙烷碳同位素值为

−32.3‰~−33.8‰。沙河街组天然气甲烷含量为71.36%~81.25%，乙烷含量为10.82%~14.98%，非烃含量为0.97%~8.15%，属湿气；其甲烷的碳同位素值为−43.1‰，乙烷碳同位素值为−27.0‰。

一般不同成因类型的天然气同位素组成有明显的差别，生物成因天然气明显富集轻碳同位素( $^{12}\text{C}$ )， $\delta^{13}\text{C}_1$ 值通常小于−60‰。在渤中25-1/S油田，沙河街组和明化镇组下段的天然气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值分别为−43.1‰和−48.7‰~−50.2‰，均高于−60‰(表1)，因此渤中25-1/S油田新近系明化镇组下段和古近系沙河街组天然气不属于生物成因气。一般可以用甲烷碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_1$ )值与乙烷碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_2$ )值、重烃( $\text{C}_2+$ )含量与 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 值关系来划分天然气的成熟度<sup>①</sup>，从图2中可以看出渤中25-1/S油田的天然气属于成熟天然气。

一般情况下，利用甲烷碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_1$ )值与 $\text{LogC}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 值关系及乙烷碳同位素( $\delta^{13}\text{C}_2$ )值也可划分天然气的成因类型。油型气中乙烷碳同位素值小于−29‰<sup>[12]</sup>，渤中25-1/S油田天然气乙烷碳同位素值小于−28‰(表1)，结合图3可以得出，渤中25-1/S油田天然气属于油型气。从天然气干燥系数和碳同位素组成判断，渤中25-1/S油田明化镇组天然气热成熟度应高于沙河街组。但明化镇组气藏的埋深浅于沙河街组，因此，造成这种原因的可能因素是明化镇组油藏中的天然气曾遭受生物降解，导致天然气变干，因为散失仅能引起甲烷相对含量较少，干燥系数增加。因此，渤中25-1/S油田沙河街组天然气为典型低成熟油型气，而明化镇组天然气为遭受生物降解的油型气，它们均来自于黄河口凹陷的沙河街组。

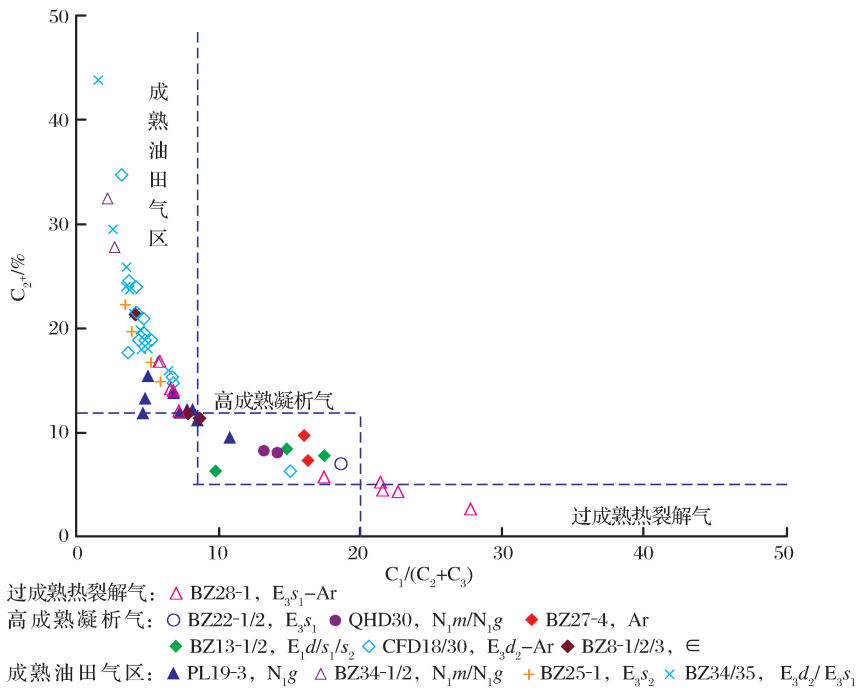


图2 环渤中地区天然气成熟度类型<sup>①</sup>

表1 渤中25-1/S天然气碳同位素、成熟度与类型数据

层位	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$					天然气类型	$R_o/\text{‰}$	天然气成熟度类型
	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$			
$\text{N}_2\text{m}_1$	−43.13	−27.04	−25.83	−24.25	−23.17	干气	1.02	微生物降解气
$\text{E}_3\text{s}_2$	−50.21	−33.81	−31.28	−28.52	−26.42	湿气	0.50	成熟气
$\text{E}_2\text{s}_3$	−48.65	−32.31	−29.82	−27.86	−26.16	湿气	0.57	

2.2 天然气及地层中硫同位素分析

一般生物成因硫化氢的硫同位素( $\delta^{34}\text{S}$ )值小于0，而热成因硫化氢的硫同位素值均大于0。为了研究渤中25-1/S油田硫化氢的成因，选取该油田沙河

① 郝芳. 环渤中地区典型油气田油气性质与成藏机理研究. 内部资料, 2002.

街组的硫酸盐、东营组的硫化亚铁以及明化镇组的天然气,分别做了硫同位素分析,分析结果见表 2 所示。

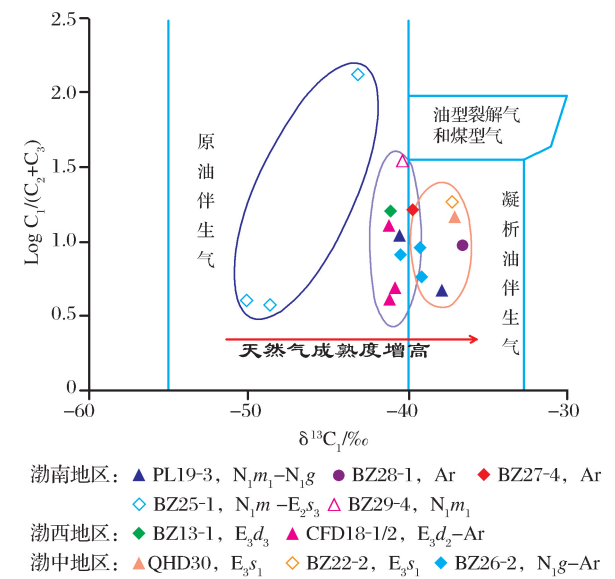


图 3 渤中坳陷天然气成因分类

表 2 渤中 25-1/S 油田硫同位素(δ<sup>34</sup>S)值

样品类型	区间/‰	平均值/‰
天然气	6.7~11.8	9.0
硫酸盐	13.2	
硫化亚铁	8.3	

从表 2 中可以看出渤中 25-1/S 油田硫化氢的硫同位素值为 6.7‰~11.8‰,平均值为 9.0‰,沙河街组硫酸盐的硫同位素值为 11.2‰,基本处于相同变化范围,暗示他们属于同源。天然气中硫化氢硫同位素略小于硫酸盐可能是因为硫化氢在运移过程中发生了分馏。因为硫化氢沿断层向上运移过程中,遇到地层水及其他矿物质,产生不溶于水的硫化亚铁,在运移通道的各地层中硫化亚铁的含量均较高(图 4),其硫同位素值为 8.3 ‰,与天然气中硫化氢的硫同位素值相吻合。因此,明化镇组的硫化氢来自沙河街组烃源岩的热分解,生物降解的可能性

较小。

由于沙河街组油藏地层温度为 120~135℃,高于硫酸盐还原菌生长的温度(40~65℃),也不存在生物降解。虽然沙河街组地层温度达到硫酸盐热还原所需要的最低温度,但低硫化氢含量和正常的烷烃气碳同位素序列说明沙河街组油藏 TSR 存在的可能性小。但是,从渤中 25-1/S 油田的沙河街组四段—孔店组均发现蒸发岩以及大量的黄铁矿和重晶石(表 3),该层段具备发生 TSR 的物质基础<sup>[13]</sup>,其油藏温度是控制 TSR 发生的关键因素。因此,在渤中 25-1/S 油田沙河街组存在高含硫化氢的风险,特别是埋藏较深的区域值得警惕。

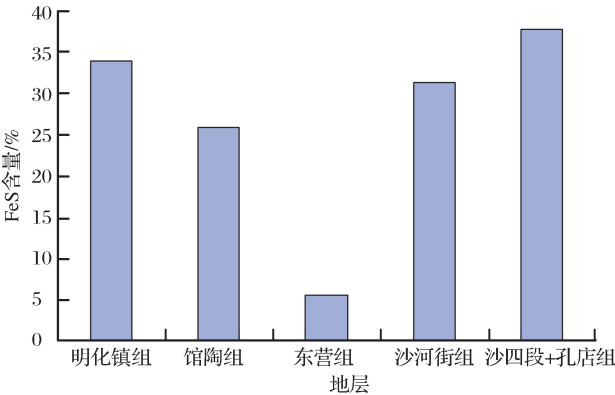


图 4 各地层硫化亚铁含量

3 结论

- (1)渤中 25-1/S 油田明化镇组和沙河街组属于微(贫)硫化氢油气藏,油气主要来源于腐泥型沙河街组烃源岩,属于油型气,明化镇组天然气可能遭受了一定的生物降解。
- (2)天然气组分、烷烃气碳同位素以及硫同位素分析表明,渤中 25-1/S 油田天然气中硫化氢主要为烃源岩热分解形成,而不是 BSR 和 TSR 成因,但在沙河街组油藏中具备发生 TSR 的物质条件,油气藏温度是控制 TSR 发生的关键因素,因此,在油藏开

表 3 渤中 25-1/S 周边油田含石膏分布概况

区块	层位	井号	井深	岩性	膏盐层厚度
莱州湾 凹陷	沙 四 段	KL11-1-1	2 839~3 088.5	碳酸盐岩与砂泥岩互层	125m
			3 088.5~3 500	膏泥岩互层	
		KL10-2-1D	3 268~3 436	白云岩与泥岩互层	14m
			3 436~3 500	膏泥岩互层	
黄河口 凹陷	孔 店 组	BZ34-1-1	3 598~3 800	上部为碳酸盐岩与泥岩互层 下部为砂泥岩互层局部含有砾石	见有少量石膏
		BZ34-2-1	3 642~3 823	为大套泥岩,夹有碳酸盐岩或含砾砂岩	见有少量石膏
青东凹陷		KL20-1-1	2 603~2 830	膏泥岩互层	9.5m



发过程中,应给予一定的关注。

# 参考文献(References):

- [1] Dai Jinxing, Hu Jianyi, Jia Chengzao, *et al.* Suggestions for scientifically and safely exploring and developing high H<sub>2</sub>S gas fields[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2004, 31(2): 1-4. [戴金星, 胡见义, 贾承造, 等. 科学安全勘探开发高硫化氢天然气田的建议[J]. *石油勘探与开发*, 2004, 31(2): 1-4.]
- [2] Dai Jinxing. Distribution, classification and origin of natural gas with hydrogen sulphide in China[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1985, 3(4): 109-120. [戴金星. 中国含硫化氢天然气分布特征、分类及其成因探讨[J]. *沉积学报*, 1985, 3(4): 109-120.]
- [3] Yan Junfeng, Yang Jianhua, Yan Jinpei. High hydrogen sulfide gas in the Tertiary of China and its geological significance[J]. *Geological Review*, 1982, 28(4): 372-373. [阎俊峰, 阳建华, 阎进培. 我国下第三系高硫化氢气体的发现及其地质意义[J]. *地质论评*, 1982, 28(4): 372-373.]
- [4] Shen Ping, Wang Xianbin, Xu Yongchang. Isotopic composition of natural gas and comparison of its gas source[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1982, 4(6): 34-38. [沈平, 王先彬, 徐永昌. 天然气同位素组成及气源对比[J]. *石油勘探与开发*, 1982, 4(6): 34-38.]
- [5] Shen Ping, Xu Yongchang, Wang Jinjiang, *et al.* Sulphur isotopic compositions of hydrogen sulphides in natural gases and the sedimentary geochemical facies[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1997, 15(2): 216-219. [沈平, 徐永昌, 王晋江, 等. 天然气中硫化氢硫同位素组成及沉积地球化学相[J]. *沉积学报*, 1997, 15(2): 216-219.]
- [6] Wang Liansheng, Liu Li, Guo Zhanqian, *et al.* The discussion of the origin of sulfured hydrogen in associated gas of Daqing placanticline[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2006, 17(1): 51-54. [王连生, 刘立, 郭占谦, 等. 大庆油田伴生气中硫化氢成因的探讨[J]. *天然气地球科学*, 2006, 17(1): 51-54.]
- [7] Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, *et al.* Origin and its proof of H<sub>2</sub>S in Weiyuan gas field in Sichuan basin[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(23): 2780-2788. [朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 四川盆地威远气田硫化氢的成因及其证据[J]. *科学通报*, 2006, 51(23): 2780-2788.]
- [8] Li Kaikai, Cai Chunfang, Cai Liulu, *et al.* Origin of sulfides in the middle and lower Ordovician carbonates in Tahe oilfield, Tarim basin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(3): 806-814. [李开开, 蔡春芳, 蔡璐璐, 等. 塔河地区中下奥陶统储层硫化物成因分析[J]. *岩石学报*, 2012, 28(3): 806-814.]
- [9] Jiang Fujie, Pang Xiongqi. Quantitative evaluation of hydrocarbon resource potential and its distribution in the Bozhong sag and surrounding areas, Bohai Bay basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2011, 38(1): 23-29. [姜福杰, 庞雄奇. 环渤中凹陷油气资源潜力与分布定量评价[J]. *石油勘探与开发*, 2011, 38(1): 23-29.]
- [10] Hu Yong, Xu Pin, Yang Qinghong, *et al.* Study on the macroscopic heterogeneity of the reservoir in Bozhong 25-1S oilfield[J]. *Offshore Oil*, 2011, 30(3): 26-30. [胡勇, 许聘, 杨庆红, 等. 渤中 25-1 南油田明下段储层宏观非均质性研究[J]. *海洋石油*, 2011, 30(3): 26-30.]
- [11] Tissot B P, Welte D H. *Petroleum Formation and Occurrence* [M]. Translated by Hao Shisheng. Beijing: Petroleum Industry Press, 1982. [Tissot B P, Welte D H. 石油形成和分布[M]. 郝石生译. 北京: 石油工业出版社, 1982.]
- [12] Dai Jinxing. Significant advancement in research on coal-formed gas in China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1996, 26(3): 1-10. [戴金星. 中国煤成气研究二十年的重大进展[J]. *石油勘探与开发*, 1996, 26(3): 1-10.]
- [13] Fan Guangfeng, Dai Jinxing, Qi Houfa. Research on natural gas with hydrogen sulphide in China[J]. *Natural Gas Geoscience*, 1992, 3(3): 1-10. [樊广峰, 戴金星, 戚厚发. 中国硫化氢天然气研究[J]. *天然气地球科学*, 1992, 3(3): 1-10.]

## Hydrogen Sulfide Genesis in BZ 25-1/S Oilfields, Bozhong Depression

TIAN Nan<sup>1</sup>, NIU Hong-bin<sup>2</sup>, MA Tuan-xiao<sup>1</sup>, LI Yang-bing<sup>2</sup>

(1. CNOOC Tianjin Company, Tianjin 300452, China;

2. CNOOC Energy Technology & Services-Oilfield Technology Services Co., Tianjin 300452, China)

**Abstract:** Hydrogen sulfide as a harmful gas ingredient in gas and oil associated gas brings the potential safe question of oil and gas production. During the oil field development of BZ 25-1/S oilfield in the Bozhong Depression, Bohai Bay basin, H<sub>2</sub>S has been detected in the some wells, distributing in rang of  $(5-318) \times 10^{-6}$ . In this paper, we collected the samples of natural gas, sulfate and ferrous sulfide and measured the H<sub>2</sub>S content, carbon isotopic compositions of alkene gases and sulfur stable isotopes of H<sub>2</sub>S and solid sulfur-bearing matters in the low part of Minghuazhen Formation and Shahejie Formation of BZ 25-1/S oilfield. The results show that the hydrogen sulfide as well as oil and gas in the BZ 25-1/S oilfield is sourced from the Shahejie Formation source rock, and the hydrogen sulfide is thermally decomposed from the source rock rather than TSR or BSR.

**Key words:** BZ 25-1/S oilfields; Hydrogen sulfide; Sulfur isotopes; Genesis.