

川南地区海相页岩气中发现微量硫化氢

陆廷清¹ 胡明¹ 刘墨翰¹ 刘鹏¹ 汪星²

(1.西南石油大学地球科学与技术学院,四川 成都 610500;2.四川省煤田地质局 141 队,四川德阳 618000)

The discovery of hydrogen sulfide-bearing marine shale gas in southern Sichuan

LU Tingqing¹, HU Ming¹, LIU Mohan¹, LIU Peng¹, WANG Xing²

(1. School of Geoscience and Technology, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 2. No. 141 Geological Party, Sichuan Bureau of Coalfield Geology, Deyang 618000, Sichuan, China)

1 研究目的(Objective)

自 2011 年在四川南部地区下古生界海相地层中获得页岩气工业性突破以来,在四川盆地进行的海相页岩气开发得到多方的重视和迅速发展,随之而来的是人们对页岩气勘探开发过程中对环境影响的关注。页岩气,它以吸附或游离状态为主要方式赋存于富有机质泥页岩及其夹层中,是一种非常规天然气。与常规天然气相比,页岩气气质优良,甲烷含量更高。页岩气化学成分主要为甲烷(CH₄),一般含量在 85%以上,最高达到 99.8%,另外还含有少量的乙烷(C₂H₆)、丙烷(C₃H₈)和丁烷(C₄H₁₀)。一般认为我国页岩气中可以存在少量氮(N₂)、二氧化碳(CO₂)等非烃气体,不含硫化氢或极少有硫化氢(H₂S)气体。

本文旨在查明川南地区海相页岩气的气质成分以及其中是否含有对环境有一定影响的组份,以免造成不必要损害。

2 研究方法(Methods)

页岩气样品采集于川南地区 N201-H1 井,该井位于四川省南缘的珙县上罗镇附近,构造位置属长宁背斜上罗场鼻凸东翼。长宁背斜处于四川盆地与云贵高原结合部,川南古坳中隆低陡构造区与娄山褶皱带之间。N201-H1 井的开口层位是下三叠统嘉陵江组,由上向下依次钻遇了下三叠统飞仙关组、上二叠统长兴组和龙潭组、中二叠统的茅口组和栖霞组、下二叠统梁山组、中志留统韩家店组、下志留统石牛栏组和龙马溪组,目的层为下志留统龙

马溪组。龙马溪组为深灰色、黑色页岩。该井水平段斜深 2705~3750 m,长 1045 m,分 10 段压裂,即:2705~2768 m、2793~2856 m、2884~2944 m、2940~3037 m、3062~3124 m、3154~3217 m、3334~3391 m、3421~3487 m、3586~3657 m、3663~3750 m。

页岩气样品取自上述 10 段经水力压裂后产出的,并由井口直接通过集输站进入管网的页岩气。在集输站气压表处用气袋取样,其过程是将页岩气充入气袋,然后挤出,这样进行 3 次“洗袋”,保证袋内无其他气体,才最后充入页岩气,共取样 2 袋。随即利用天然气地质四川省重点实验室的气相色谱仪进行分析,此仪器是浙江福立分析仪器有限公司 2012 年 12 月生产的型号为 GC9790 II 气相色谱仪,步骤和方法按天然气的组成分析气相色谱法标准 GBT13610-2003 进行,仪器分析组分分析误差在 0.02%。

3 研究结果(Results)

(1)通过气相色谱对取自 N201-H1 井的页岩气样品分析了 19 种组分,其中包括硫化氢(H₂S)在内的 13 种组分有一定含量,另外 6 种组分在样品中没有,它们是氢(H₂)、氦(He),以及烃类:C₉、C₁₀、C₁₁、C₁₂。从分析结果(表 1)可以看出,N201-H1 井产出的页岩气组分以甲烷为主,含量 97.447%,重烃为 1.532%;非烃类气体为 1.021%,其中硫化氢含量为 0.416%,氮气 0.448%,二氧化碳 0.157%。

与四川盆地其他地区相比,如渝页 1 井下志留统龙马溪组岩心样品解析出的气体中主要成分为甲烷、乙烷和一定数量的二氧化碳、氮气,未发现硫

表1 川南N201-H1井页岩气组分
Table 1 Components of N 201-H1 well's shale gas in southern Sichuan

组分	摩尔分数/%
硫化氢 (H ₂ S)	0.416
氮 (N ₂)	0.448
二氧化碳 (CO ₂)	0.157
甲烷 (C ₁)	97.447
乙烷 (C ₂)	0.704
丙烷 (C ₃)	0.524
异丁烷 (iC ₄)	0.088
正丁烷 (nC ₄)	0.104
异戊烷 (iC ₅)	0.032
正戊烷 (nC ₅)	0.066
己烷 (C ₆)	0.009
庚烷 (C ₇)	0.004
辛烷 (C ₈)	0.001

化氢;从涪陵焦石坝地区上奥陶统五峰组和下志留统龙马溪组压裂后采出的页岩气组分所进行的大量测试分析资料,大多数样品仍以甲烷为主,不含有硫化氢;极少数含0.002%~0.005%的硫化氢,极其微量。从上可以看出四川盆地不同地区下古生界海相页岩气除以甲烷为主外,非烃类气体组分存在着明显差异。川南地区海相页岩气中含微量硫化氢,与涪陵页岩气中含极微量硫化氢相比,无疑增加了页岩气的地球化学信息,对探讨页岩气形成机理有一定帮助。

(2)还对页岩气的相对密度、临界温度、临界压力等近10个物理参数进行了测试(表2),得到样品中每升含硫化氢为0.006 g。当测试出含有硫化氢后,随即将备用的一袋页岩气样品也进行了测试,测出的组分两者相同,各组分含量很相近。而备用袋中每升含硫化氢为0.005 g,与前者相差0.001 g,误差很小。这是首次在川南海相页岩气样品中分析出含有微量硫化氢。在川南珙县上罗镇N201-H1井页岩气中发现微量硫化氢,川南海相页岩气藏属于微含硫气藏,可以说明我国页岩气组分具有多样性和复杂性,或者说具有独特性。另外,硫化氢和二氧化碳都是酸性气体,对页岩气井管柱和设备有腐蚀性。在四川盆地页岩气开发核心区发现硫

表2 川南N201-H1井页岩气物理参数
Table 2 Physical parameters of N 201-H1 well's shale gas in southern Sichuan

硫化氢含量 (g/m ³)	0.006
相对密度	0.574
密度 / kg/m ³	0.692
临界温度 / K	193.698
临界压力 / MPa	4.613
高位发热量 / MJ/m ³	37.61
低位发热量 / MJ/m ³	33.904
压缩因子	0.998
摩尔质量 / (kg/mol)	16.607
沃泊指数 / (MJ/m ³)	49.627

化氢,因此在开采过程中要最大限度减小硫化氢的排放,以免对施工人员和页岩气钻井平台周围居民安全造成十分严重的影响。

4 结论(Conclusions)

(1)川南地区产自下志留统龙马溪组页岩气以甲烷为主,含微量硫化氢,川南页岩气是微含硫气藏。这是在海相页岩气中的首次发现。从我国开发核心区页岩气中所含硫化氢来看,可以说明我国海相页岩气组分具有多样性和复杂性。

(2)页岩气中含硫化氢,增加了其地球化学信息,为页岩气形成机制的研究提供一定的帮助,同时在开发和集输过程、环境保护方面也要给予重视。

5 致谢(Acknowledgments)

本文是四川省环境保护厅“四川省环境保护科技计划项目”(2013HB01)的成果。在样品采集中得到中国石油天然气集团有限公司西南油气田勘探开发研究院王兰生教授级高级工程师、李红卫高级工程师和四川长宁天然气开发有限责任公司井场现场管理人员的帮助和支持;在分析和研究过程中得到西南石油大学地球科学与技术学院林峰高级实验师、路俊刚博士支持的帮助,在此一并表示感谢。

作者简介:陆廷清,男,1963年出生,副教授,主要从事基础地质、石油与天然气地质的研究和教学工作;E-mail: lutingqing@swpu.edu.cn。