

بررسی منشأ سولفید هیدروژن در یکی از میادین گازی جنوب ایران

امیر کریمیان طرقلبه*، محمدرضا قربانی^۲، عظیم کلانتری اصل^۳ و محمداقاسم اکبری فرد^۴

۱ و ۲- استادیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شیراز، شیراز

۳- استادیار گروه مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه شیراز، شیراز

۴- رئیس اداره عملیات مهندسی مخازن، شرکت بهره‌برداری نفت و گاز زاگرس جنوبی

نویسنده مسئول: amirkarimian@shirazu.ac.ir

دریافت: ۹۸/۱۲/۲۷ پذیرش: ۹۹/۳/۱۷

نوع مقاله: پژوهشی

چکیده

تولید سولفید هیدروژن در مخازن گازی و نفتی متعددی در نقاط مختلف دنیا گزارش شده است. سولفید هیدروژن یکی از چالش‌های مهم بهره‌برداری و فرآیندی پالایش نفت و گاز است. از این رو تعیین منشأ و مکانیزم تولید سولفید هیدروژن در مخازن گازی و نفتی از اهمیت بالایی برخوردار است. با توجه به افزایش نسبی غلظت سولفید هیدروژن در میدان گازی مورد مطالعه و مشکلات احتمالی متعاقب آن در تأسیسات فرآیندی پایین‌دستی و نیز پالایشگاه گازی، بررسی منشأ تولید سولفید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته است. توانایی پیش‌بینی وجود سولفید هیدروژن در میادین حفاری نشده، ایده بسیار مناسبی در کاهش ریسک اکتشاف و تولید خواهد بود. در این تحقیق، بررسی دقیق زمین‌شناسی و مطالعات جامع آزمایشگاهی (پتروگرافی و ایزوتوپی گاز، میعانات گازی، آب) در بخش‌های مختلف میدان جهت تعیین منشأ سولفید هیدروژن صورت گرفت. با توجه به مطالعات پتروگرافی، تبدیل انیدریت به کلسیت در اعماق بالای سازند دالان بالایی دیده شد. شواهد ژئوشیمیایی از جمله افزایش درصد نیتروژن، سبک‌تر شدن ترکیب ایزوتوپی گاز CO_2 و سنگین‌تر شدن ترکیب ایزوتوپی ترکیبات هیدروکربوری و هم‌چنین شواهد ایزوتوپی سولفور در سنگ و گاز نشان از فرآیند احیا ترموشیمیایی سولفات است. مقادیر منفی ایزوتوپ سولفور گاز و هم‌چنین با توجه به تاریخچه تدفین و وجود میعانات تیره‌رنگ در میدان مورد مطالعه نقش احیا باکتریایی سولفات و کراکینگ حرارتی مواد آلی را در قدیمه با تأثیر کمتر نشان می‌دهد.

واژگان کلیدی: سولفید هیدروژن، احیاء باکتریایی سولفات، احیاء ترموشیمیایی سولفات، ایزوتوپ سولفور

۱- پیشگفتار

از عمده‌ترین منابع تأمین‌کننده انرژی و مواد اولیه صنایع پتروشیمی جهان، در حال حاضر و دهه‌های آینده، گاز طبیعی است. روند رو به رشد مصرف نفت و محدودیت منابع و استخراج آن باعث گردیده است، نگرشی ویژه به منابع هیدروکربنی گازی معطوف شود. این موضوع اهمیت مطالعات گسترده بر روی مسائل و مشکلات اکتشاف و تولید گاز را روشن می‌سازد (وردن و همکاران، ۲۰۰۳).

گاز طبیعی حاوی سولفید هیدروژن که به آن گاز ترش اطلاق می‌شود، دارای ارزش کمتری است و با توجه به اینکه در اکثر برنامه‌های اکتشاف، میزان سولفید هیدروژن مشخص نمی‌باشد، از جمله مشکلاتی است که بعد از اکتشاف در صورت وجود به همراه دارد. به‌طور

مثال می‌توان به آلودگی‌های زیست‌محیطی در اثر سوزاندن گاز ترش و یا نشست از مخازن، آلودگی مخازن شیرین در اثر نشست گاز از مخازن ترش به داخل آن و در نهایت، افزایش هزینه‌های بهسازی تجهیزات تولید، از جمله جایگزینی خطوط لوله‌ها و امکانات سرچاهی و پالایش، اشاره کرد. سولفید هیدروژن در مخازن گاز طبیعی، غلظت‌های متفاوتی دارد و از صفر تا ۹۸٪ حجمی متغیر است. معمولاً واژه «گاز ترش» برای بیان گازی که محتوی بیش از ۱۰ درصد سولفید هیدروژن باشد، استفاده می‌شود. هرچند برخی منابع، چند قسمت در میلیون (ppm) سولفید هیدروژن هم عنوان شده است (مارسلند و همکاران، ۱۹۸۹). میادین مختلفی در جهان با پدیده تولید سولفید هیدروژن مواجه هستند (العیدی و همکاران، ۲۰۰۱؛ مراد و همکاران، ۲۰۱۹)، بررسی منشأ

۵- تجزیه و ترکیب مجدد ترکیبات آلی سولفوری معمولاً در دمای بالای ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد.

۶- مهاجرت سولفید هیدروژن از زون‌های ترش واقع در تشکیلات مجاور یا عمیق‌تر (الکیدان، ۲۰۰۱).

برای ارزیابی منشأ سولفید هیدروژن در مخازن هیدروکربوری بایستی موارد زیر در مخازن کنترل و بررسی شود (گالیمو و ربانی، ۲۰۰۱).

✓ دمای مخزن که مهم‌ترین عامل تعیین‌کننده نوع فرآیند ترش‌شدگی است.

✓ مطالعه توزیع و فرم‌های سولفات در مخزن که در فرآیندهای احیای ترموشیمیایی سولفات و باکتریایی سولفات ضروری است.

✓ مطالعات میکروبیولوژیکی آب تولیدی به‌منظور ارزیابی پتانسیل احیا باکتریایی سولفات مخزن.

✓ پتانسیل تولید سولفید هیدروژن مانند وجود کانی پیریت در مخزن یا در مسیر مهاجرت که عموماً در اثر واکنش سولفید هیدروژن با سیلیکات‌ها و یا کربنات‌های حاوی آهن ایجاد می‌شود.

✓ مطالعه ایزوتوپی سولفور در سولفید هیدروژن و در صورت وجود منابع هیدروکربنی؛ ترکیبات آلی سولفوری در نفت، سنگ منشأ و سولفات محلول در آب همزاد سازند.

✓ مطالعه ایزوتوپی کربن گاز، میعانات، دی‌اکسیدکربن موجود در مخزن و کروژن و مواد آلی در سنگ مخزن و منشأ.

✓ ارائه مدل‌های تأثیرات ژئوشیمیایی سنگ/آب/هیدروکربن در یک مخزن.

۴- بررسی پتروگرافی

میدان گازی مورد مطالعه دارای لیتولوژی کربناته شکاف‌دار است. سنگ مخزن اصلی این میدان سازندهای کربناته کنگان و دالان بالایی است (ربانی و همکاران، ۲۰۰۴). در این مخازن با افزایش عمق، میزان ترش‌شدگی هم افزایش می‌یابد. توزیع تجمعات گاز عمدتاً توسط ترکیبی از خصوصیات لایه‌ها و زمین‌شناسی و برخی عوامل ساختاری کنترل می‌شوند و تفاوت غلظت سولفید هیدروژن در نواحی مختلف مربوط به حضور و ضخامت سنگ‌های تبخیری انیدریتی است که در بین لایه‌های مخزن قرار دارند.

سولفید هیدروژن یکی از موارد کاربردی در زمینه مطالعات اکتشافی و بهره‌برداری می‌باشد که توسط افراد مختلفی کار شده است (وردن و همکاران، ۲۰۰۳؛ جینگ سینگ و همکاران، ۲۰۱۸؛ بیلکیویز و کوالسکی، ۲۰۲۰). به‌منظور شناسایی منشأ سولفید هیدروژن میدان گازی مورد مطالعه، از تعدادی از چاه‌های میدان نمونه‌برداری گاز، مغزه‌های حفاری و آب مخزن انجام پذیرفت.

۲- روش‌های آنالیز

از گاز و میعانات گازی، مغزه‌های حفاری و آب سازند نمونه‌برداری انجام و به‌طور جداگانه آنالیز شدند. برای آنالیز ایزوتوپی گاز سولفید هیدروژن تعداد ۱۰ نمونه از ۱۰ چاه میدان مورد نظر برداشت شد. برای آنالیز ایزوتوپ کربن و سولفور در سنگ تعداد ۳۱ نمونه سنگ (کربنات و انیدریت) انتخاب و از مته دندان‌زنی جهت حفاری نمونه‌های بزرگ و تهیه پودر جهت آزمایش‌های ایزوتوپی و *XRD* استفاده شد (آزمایشگاه رسوب‌شناسی دانشگاه شیراز) و در ظروف مربوطه قرار داده شد. نمونه‌های آب و مایعات گازی گرفته شده از چاه‌های میدان مورد مطالعه در آزمایشگاه *IOR* دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز مورد بررسی قرار گرفته و مایعات گازی آن جدا شد. نمونه‌های گازی در کیسه‌های مخصوص قرار داده شد و جهت ارسال به آزمایشگاه مقصد دسته‌بندی شد. آنالیزها در آزمایشگاه معتبر در کانادا صورت گرفت.

۳- مکانیزم‌های تولید سولفید هیدروژن

مکانیزم‌های مختلفی در خصوص ایجاد سولفید هیدروژن (در طول عمر تولید یک مخزن)، پیشنهاد شده است، که هرکدام ارتباط تنگاتنگی با دما و مشخصات مخزن دارد (اندرو و همکاران، ۱۹۹۵).

۱- احیاء باکتریایی سولفات (*BSR*) معمولاً در دمای پایین‌تر از ۸۰ درجه سانتی‌گراد.

۲- احیاء ترموشیمیایی سولفات (*TSR*) معمولاً در دمای بالای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد.

۳- تجزیه احیائی فاز کانی سولفیدی مثل منوسولفید آهن *FeS* یا پیریت *FeS₂*.

۴- احیاء الکتروشیمیایی بی‌سولفات (عاری کردن از اکسیژن).

۴-۱- بررسی انحلال انیدریت در TSR

احیاء ترموشیمیایی سولفات فرآیندی است که در بعضی مخازن نفتی و گازی که معمولاً دمایی بیش‌تر از ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد دارند دیده می‌شود (وردن و همکاران، ۱۹۹۵). در طی این فرآیند، ترکیبات نفتی مانند متان، با انیدریت واکنش می‌دهند و کلسیت، سولفید هیدروژن و سایر ترکیبات جانبی تولید می‌شوند. این واکنش می‌تواند منجر به از بین رفتن نفت و تولید حجم زیادی سولفید هیدروژن شود. احیاء ترموشیمیایی سولفات مراحل ابتدایی زیادی از جمله حل شدن واکنش‌گرها، نفوذ تا مرحله واکنش، برهم‌کنش ژئوشیمیایی در فاز آبی و رسوب معدنی دارد. با توجه به اینکه اکثر کانی‌ها آب‌دوست هستند یک‌لایه نازک آب روی شبکه حتی در مخازن حاوی گاز قرار می‌گیرد که به آب همزاد معروف است. مقدار این آب حدود ۱۰ درصد فضای تخلخل سنگ است. واکنش بین متان و انیدریت در این آب انجام می‌شود (بلدستین و همکاران، ۲۰۰۱). در مقیاس مخزن، حجم محدود واکنشگر در ناحیه گذرای گاز-آب باعث محدودیت واکنش احیاء ترموشیمیایی سولفات می‌شود. در مدل‌سازی‌ها، رسوب کلسیت بر روی دیواره خارجی انیدریت باعث افزایش محدودیت انیدریت از فاز گاز و کاهش قابل‌توجه نرخ انحلال انیدریت می‌شود. داده‌های بافتی نشان داده که آلتراسیون کلسیت از حاشیه نودول‌های انیدریت شروع شده و با جایگیری لبه‌های بلورهای انیدریت به داخل حجم نودول پیشروی می‌کند. مقادیر ایزوتوپی کربن در کلسیت فرآیند احیاء ترموشیمیایی سولفات ایجاد شده یک تطابق معکوس با پیشرفت واکنش نشان می‌دهد به این‌صورت که کلسیت از لحاظ ایزوتوپی در مراحل پیشرفته آلتراسیون انیدریت سبک‌تر می‌شود (کروس و همکاران، ۱۹۸۹). دو عاملی که باعث افزایش نرخ احیاء ترموشیمیایی سولفات می‌شوند: نرخ واکنش و کاهش اکسیژن بین سولفات و گاز و نرخ انحلال انیدریت هستند. در طول فرآیند احیاء ترموشیمیایی سولفات، انیدریت توسط کلسیت جایگزین می‌شود. در میدان گازی مورد مطالعه در سازند دالان بالایی در اثر احیاء ترموشیمیایی سولفات انیدریت به میزان کم به کلسیت تبدیل شده و باعث افزایش H_2S در مخزن شده است.

۵- بررسی ترکیب شیمیایی میدان گازی مورد

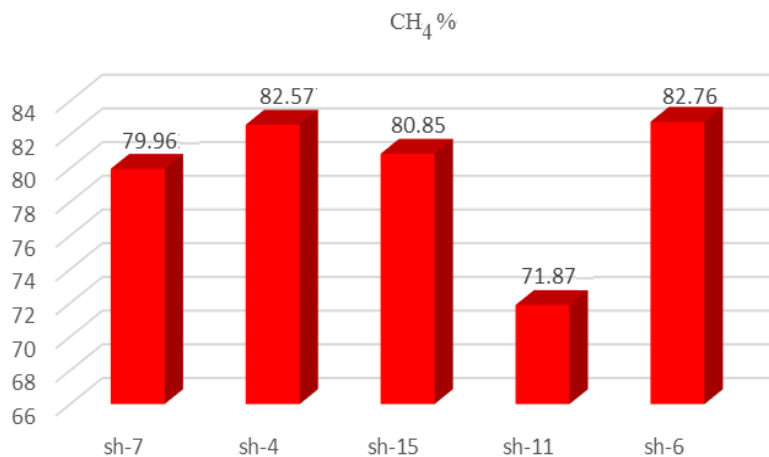
مطالعه

مطالعه انجام شده در میدان گازی مورد نظر نشان می‌دهد، بین میزان درصد ترکیبات هیدروکربوری و میزان سولفید هیدروژن ارتباط مستقیم وجود دارد و با افزایش میزان سولفید هیدروژن، ترش‌شدگی مخزن افزایش و میزان درصد ترکیبات هیدروکربوری کاهش می‌یابد (وردن و همکاران، ۲۰۰۳).

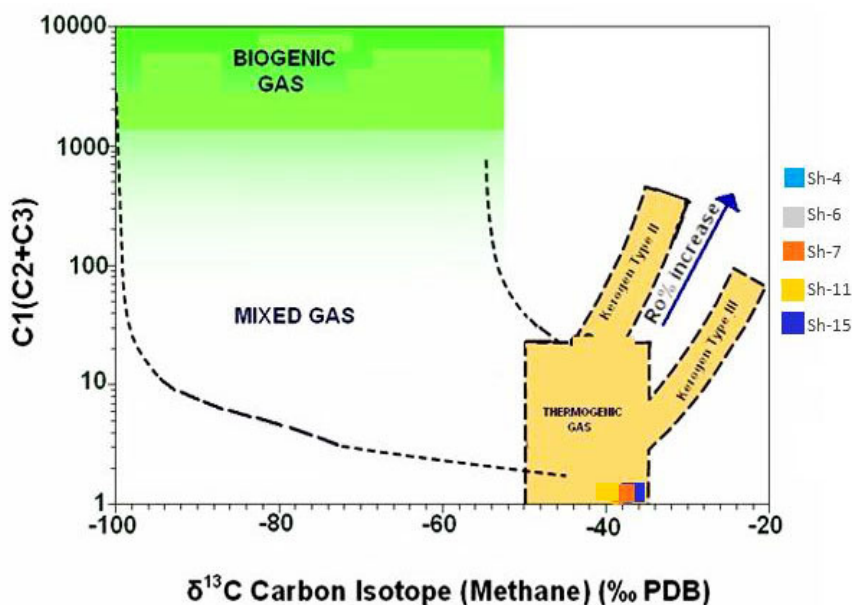
۵-۱- گازهای هیدروکربوری: در میدان گازی مورد

مطالعه به‌طور متوسط میزان فراوانی گاز متان در دالان فوقانی و کنگان حدود ۸۲ درصد و گاز اتان در حدود ۱/۵ درصد است. ترکیب ایزوتوپی گاز متان به‌طور متوسط حدود ۳۸- درصد و اتان در حدود ۳۲- درصد است. ترکیب شیمیایی گاز موجود در مخزن کنگان مشابه مخزن گازی موجود در بخش فوقانی دالان است که حاکی از یکسان بودن سنگ منشأ مولد گاز موجود در دالان فوقانی و سازند کنگان است (آلی و همکاران، ۲۰۱۲). به‌طورکلی در این میدان افزایش سولفید هیدروژن در اثر فرآیند احیاء ترموشیمیایی سولفات باعث شده تا درصد متان افزایش پیدا کند و گاز خشک‌تر شود. در شکل ۱ نمودار درصد متان در برخی از چاه‌های میدان نشان داده شده است.

مطالعه ترکیب ایزوتوپی گاز دارای اهمیت بالایی در مطالعات ژئوشیمیایی است. با استفاده از نمودار برنارد و همکاران (۱۹۷۸) که یکی از نمودارهای کاربردی است، که بر اساس نسبت (C_1/C_2+C_3) به مقادیر ایزوتوپی کربن متان ($\delta^{13}C-CH_4$) ترسیم شده است. بر اساس این نمودار با استفاده از مقادیر ایزوتوپی گاز متان و نسبت فراوانی ترکیبات مختلف گازی می‌توان منشأ گاز و نوع مواد آلی مولد گاز را مشخص نمود (شکل ۲). موقعیت گازهای مورد مطالعه بر اساس میزان مقادیر ایزوتوپی متان و نسبت فراوانی ترکیبات مختلف در دیاگرام برنارد نشان می‌دهد که گازهای مخازن مورد مطالعه از نوع ترمونیک بوده و در طول کاتازن در نتیجه تحول حرارتی مواد آلی غالباً از کروژن‌های تیپ دو به وجود آمده‌اند و هیچ‌گونه اختلاطی در آن‌ها با گازهای بیوژنیک که در اعماق کم و در نتیجه فعالیت میکروبی شکل می‌گیرد دیده نمی‌شود.



شکل ۱. نمودار ستونی میزان درصد متان در برخی از چاه‌های میدان گازی مورد مطالعه



شکل ۲. نمودار مقادیر ایزوتوپی متان به مجموع اتان و پروپان در میدان گازی مورد مطالعه (برنارد و همکاران، ۱۹۷۸)

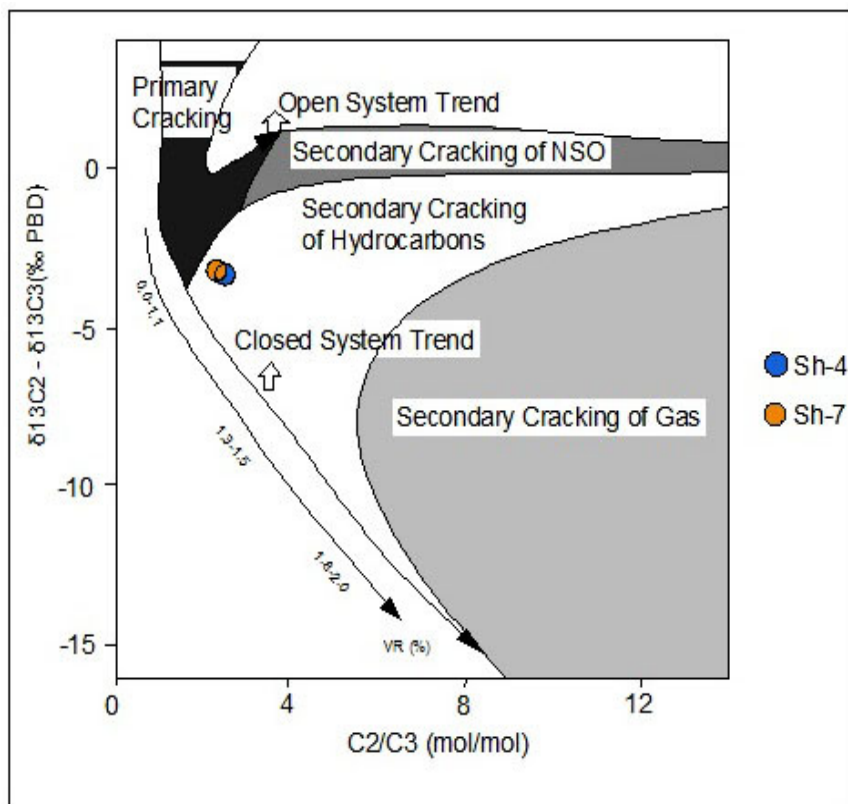
در طول افزایش عمق تدفین و حرارت مخزن تشکیل شده‌اند (شکل ۳).

می‌توان با داشتن مقادیر ایزوتوپی گاز متان میزان بلوغ یا مقدار انعکاس و پترینایت سنگ مولد گاز را محاسبه نمود که این امر در شناسایی سنگ مادر مولد گاز کمک بسیار مؤثری است. در دیاگرام برنر و فابر (۱۹۹۶) که بر اساس ترکیب ایزوتوپی گاز متان- اتان و اتان- پروپان و ارتباط آن‌ها با مقادیر مواد آلی مولد گاز ترسیم شده است نشان می‌دهد که گازهای موجود در سازند میادین مورد مطالعه از سنگ مادری با رنج متفاوتی از بلوغ (۱/۲٪ تا ۱/۴٪) در طول تدفین سنگ مادر حاصل شده است (شکل‌های ۴، ۵ و ۶).

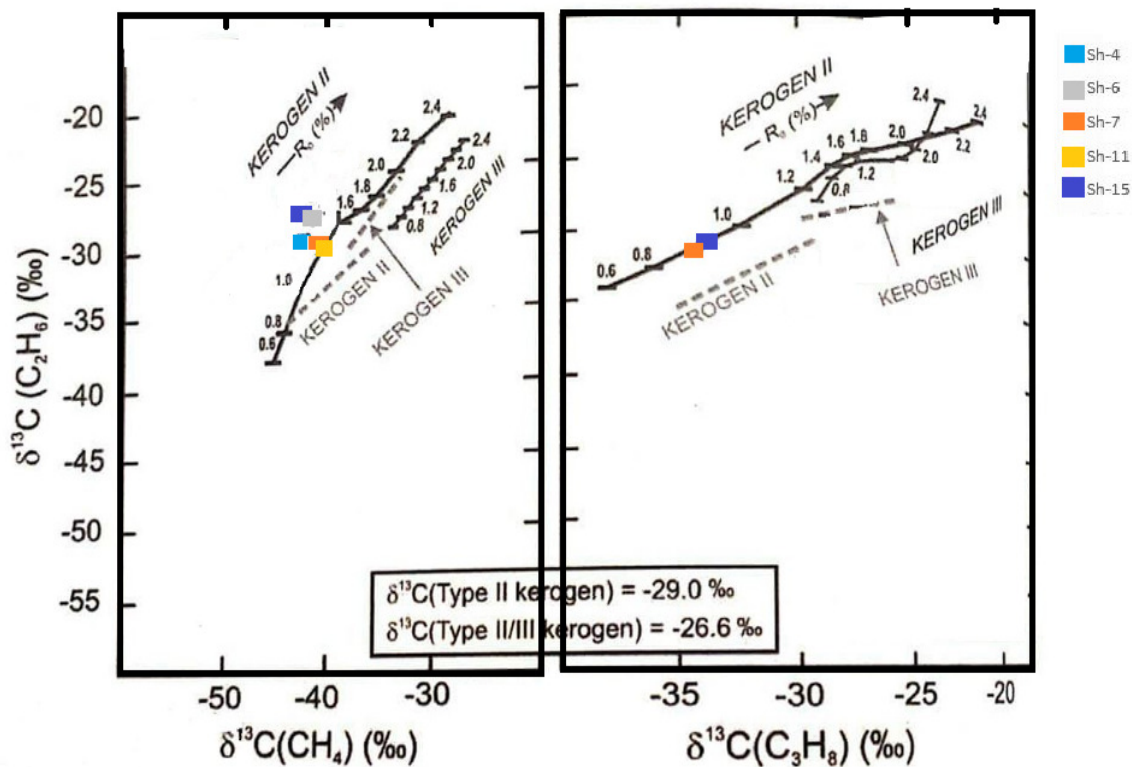
گازهای تولید شده در مرحله کاتازنز که تحت عنوان گاز ترموژنیک نامیده می‌شوند، غالباً دارای دو مکانیسم تشکیل به شرح ذیل هستند:

۱- حاصل کراکینگ مواد آلی و تولید مستقیم از کروژن
 ۲- حاصل کراکینگ ترکیبات هیدروکربوری مانند نفت که در مراحل قبلی تشکیل شده‌اند.

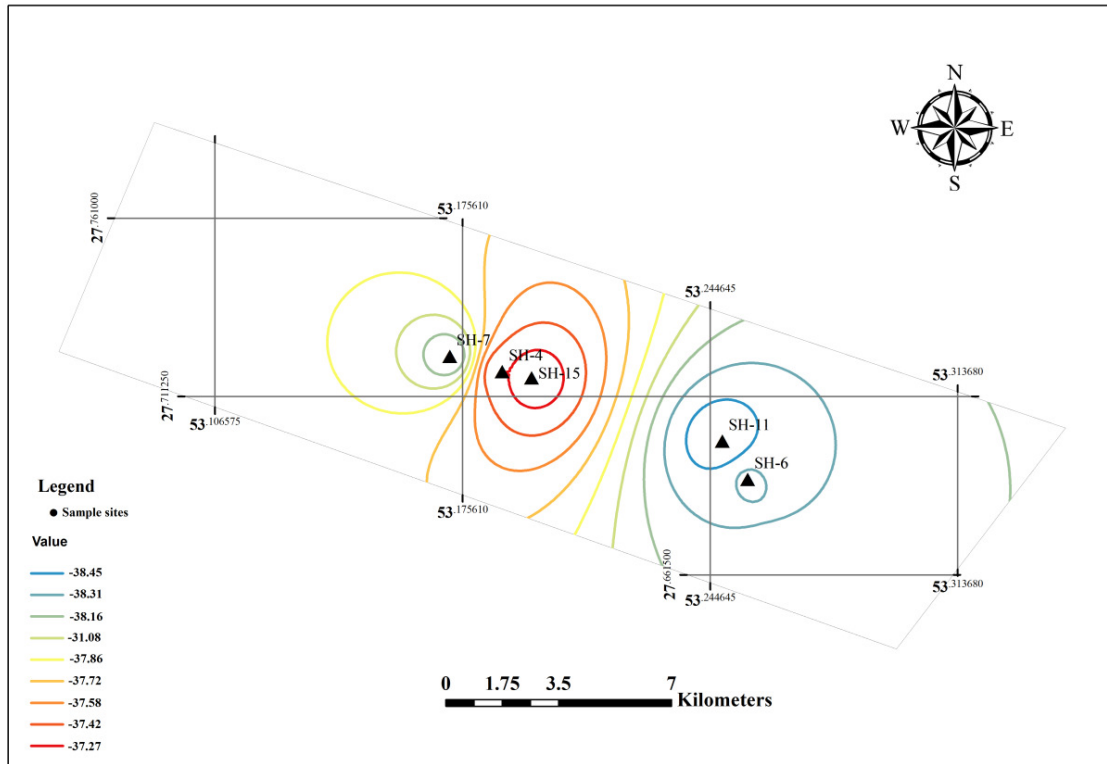
افزایش کراکینگ هیدروکربن باعث می‌شود تا مقدار اتان در مخزن نسبت به پروپان افزایش یابد و به عبارت دیگر سبب تهی شدن مخزن از پروپان می‌گردد. این امر خود نیز منجر به افزایش تفاضل ($\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$) می‌شود. بخش عمده گاز موجود در مخازن دالان بالایی و کنگان دارای منشأ ثانویه بوده و در نتیجه کراکینگ نفت قبلی،



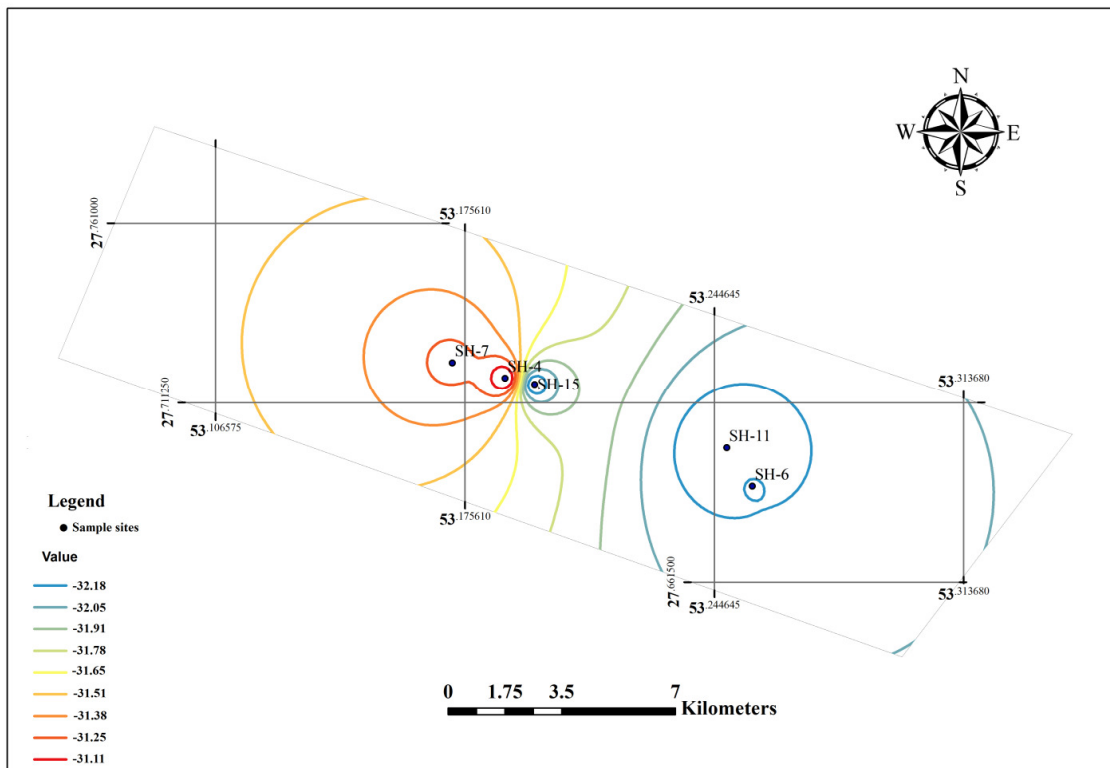
شکل ۳. نمودار لورانت (لورانت و همکاران، ۱۹۹۸)، برای شناسایی رخدادهای مؤثر در تشکیل گاز در طی کراکینگ حرارتی



شکل ۴. نمودار ارتباط ترکیب ایزوتوپی گاز با میزان بلوغ و مجوریتی سنگ مادر مولد گاز



شکل ۵. تغییرات میزان ایزوتوپ کربن در گاز متان میدان مورد مطالعه

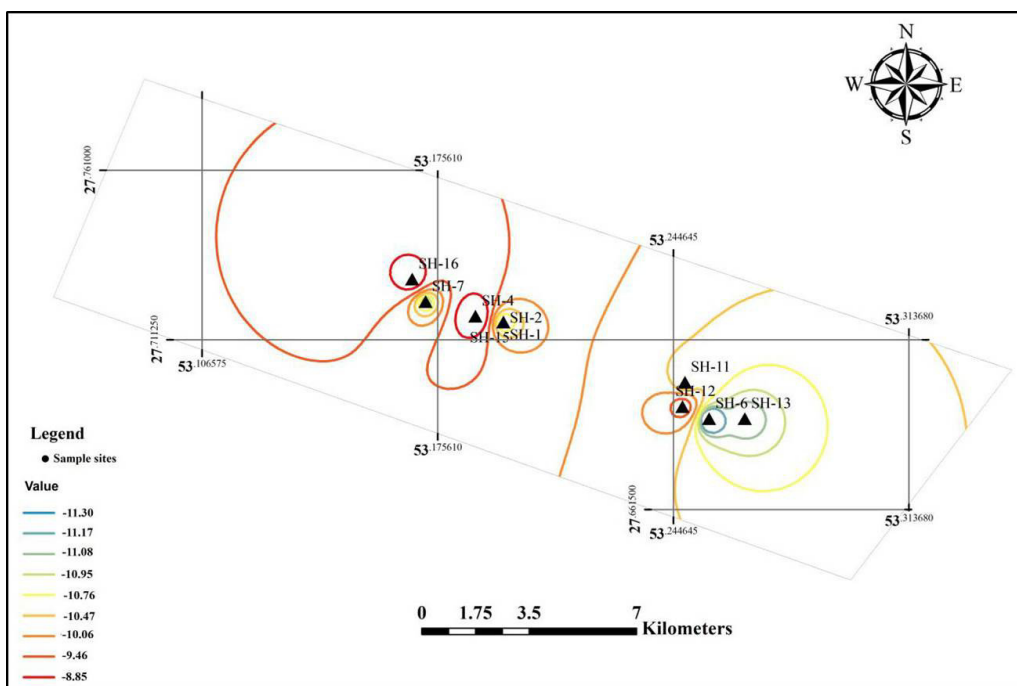


شکل ۶. تغییرات ایزوتوپ کربن اتان در میدان گازی میدان مورد مطالعه

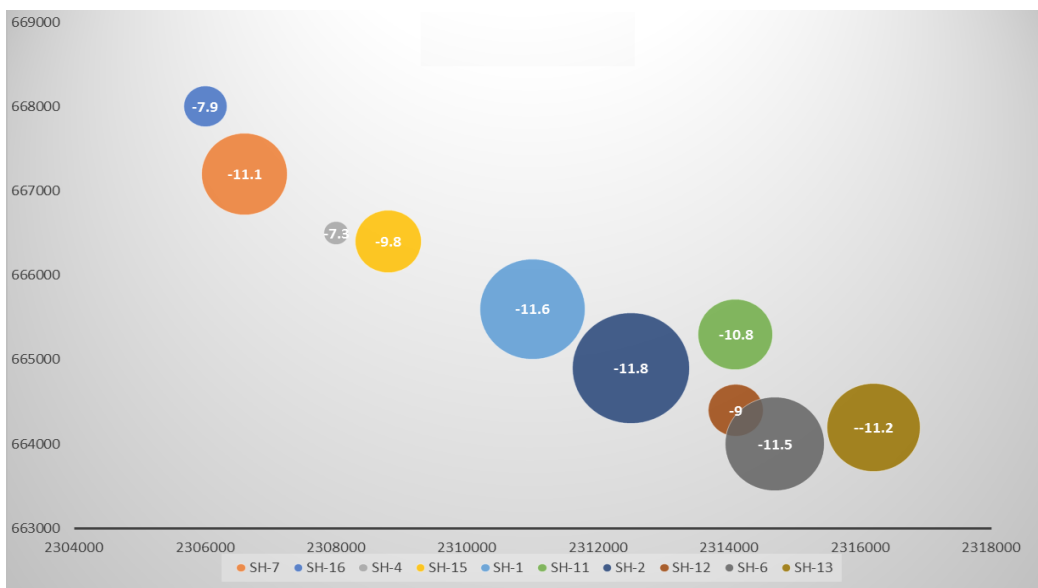
۵-۲- گازهای غیرهیدروکربوری

گاز طبیعی غالباً ناخالصی‌هایی چون دی‌اکسیدکربن (گاز اسیدی)، سولفید هیدروژن (گاز ترش) و آب و هم‌چنین نیتروژن، هلیوم و سایر گازهای نادر را به همراه دارد. سولفید هیدروژن (H_2S) یک ترکیب غیرمطلوب در مخازن گازی به شمار می‌رود که سهم اقتصادی هیدروکربن‌های باارزش مخازن گازی را کم می‌کند و دارای اثرات سمی زیادی است و باعث خوردگی تجهیزات بهره‌برداری مخازن می‌گردد. این گاز بسیار سمی است و حتی غلظت کم آن نیز در هوا می‌تواند به بیهوشی و مرگ منجر شود. میزان سولفید هیدروژن به تدریج با افزایش عمق زیاد می‌شود، از اعماق ۲۰۰۰ تا ۲۵۰۰ متری در مقادیر کم شروع شده و از عمق ۲۶۵۰ متری به پایین افزایش می‌یابد. درجه حرارت در اعماق این میدان در محدوده ۹۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد است. از نکات دیگر، با افزایش غلظت سولفید هیدروژن، گاز از لحاظ ایزوتوپی سنگین‌تر می‌شود. مطالعات ایزوتوپی سنگ مخزن‌های دولومیتی سازندهای کنگان و دالان در میدان گازی مورد مطالعه داده‌های مشابهی را نشان می‌دهد. ترکیب ایزوتوپی این سازندها با افزایش عمق سبک‌تر می‌گردد؛ بنابراین با توجه به شباهت‌های زیادی که از نظر جنس و شرایط دیاژنزی بین سازندهای کنگان و دالان ایران و سازند خوف وجود دارد (صابری و همکاران، ۲۰۱۵)، واکنش غالب تولید سولفید هیدروژن، احیاء ترموشیمیایی سولفات است. در میدان مورد مطالعه چاهی که بیش‌ترین میزان H_2S را دارد $SH-4$ از نظر ایزوتوپ گوگرد ۳۴ سنگین‌تر است و چاه $SH-2$ که میزان سولفید هیدروژن آن پایین است از نظر ایزوتوپ گوگرد ۳۴ هم سبک‌تر است. با توجه به روندهای ایزوتوپی کربن و سولفور فرآیند احیاء ترموشیمیایی سولفات، فرآیند غالب تولید سولفید هیدروژن است که با توجه به تاریخچه تدفین و وجود میعانات تیره‌رنگ و هم‌چنین مقادیر منفی ایزوتوپ گوگرد تأثیر کراکینگ مواد آلی و هم‌چنین احیاء باکتریایی سولفات را نمی‌توان نادیده گرفت. بررسی ایزوتوپ سولفور در گاز از موارد بسیار مهم در تعیین منشأ تولید سولفید هیدروژن است. بررسی تغییرات سولفید هیدروژن در میدان مورد مطالعه نشان از تغییرات بین ۷- تا ۱۱%- است. می‌توان دو قطب شرقی و غربی را برای میدان در نظر گرفت.

(شکل‌های ۷ و ۸). میزان ترش‌شدگی در این میدان از ۳ ppm تا ۱۸ ppm متغیر است. مقایسه نمودارها باهم نشان می‌دهند که احیاء ترموشیمیایی سولفات در پیدایش سولفید هیدروژن تأثیر داشته است. در بعضی از چاه‌های میدان موردنظر میزان سولفید هیدروژن پایین است، دلیل آن می‌تواند مناسب نبودن شرایط دمایی برای واکنش احیاء ترموشیمیایی سولفات و یا وجود اکسیدهای آهن در چاه باشد که باعث خروج سولفید هیدروژن به‌صورت پیریت از گاز مخزن می‌شود. نیتروژن موجود در مخازن گازی عمدتاً از مواد آلی در شرایط بلوغ بالا مخصوصاً در مراحل نهایی کاتازن مشتق می‌شود. گرچه نیتروژن می‌تواند از منابع ماگمایی، واکنش‌های رادیوژنیک و نیز اتمسفری به داخل مخازن گازی راه پیدا نماید، ولی نیتروژن ماگمایی و یا اتمسفری درصد قابل‌توجهی را شامل نمی‌شود و می‌توان نیتروژن با منشأ ماگمایی را با توجه به فراوانی گازهای همراه مانند هلیوم و گزنون شناسایی نمود. تحول کانی‌های رسی در مرحله دیاژنزی می‌تواند یک منبع مهم نیتروژن باشد، در طول تحول رس‌های نیمه‌پایدار (ایلیت-اسمکتیت) به ایلیت، آمونیوم به‌وسیله پتاسیم جابجا می‌شود. این آمونیوم بعداً به‌وسیله فرآیندهای غیرآلی یا باکتریایی اکسید شده و تشکیل نیتروژن مولکولی را می‌دهد. افزایش قابل‌توجه نیتروژن می‌تواند دلیلی بر یک سنگ‌منشأ شیلی برای گازهای موجود باشد. غلظت نیتروژن در یک توده گاز به‌وسیله فرآیندی که اجزای هیدروکربن گاز را تخریب می‌کند، مانند فرآیند احیاء حرارتی سولفات‌ها قابل افزایش است. در نتیجه این واکنش H_2S و کربنات کلسیم تشکیل می‌شود. اهمیت واکنش احیاء حرارتی سولفات‌ها در این است که می‌تواند غلظت گازهایی مانند نیتروژن را که در واکنش شرکت نمی‌کنند افزایش دهد، بنابراین فرآیند TSR می‌تواند بیانگر گاز غنی از نیتروژن نیز باشد. در این میدان شاهد مقادیر بالایی از میزان نیتروژن هستیم (شکل ۹). ترکیب ایزوتوپی گاز نیتروژن در مخزن گازی میدان مورد مطالعه در محدوده بین ۰/۶ تا ۲ است که با مطالعات انجام گرفته بر اساس مقادیر ایزوتوپی ترکیبات گازهای هیدروکربنی نیز مطابقت دارد (شکل ۱۰). بخش عمده نیتروژن در میدان مورد مطالعه در نتیجه پایرولیز مواد آلی حاصل شده است.



شکل ۷. تغییرات ایزوتوپ سولفور در میدان مورد مطالعه



شکل ۸. تغییرات ژئوشیمیایی $\delta^{34}S$ ایزوتوپ سولفور در طول میدان مورد مطالعه

کربن موجود در نفت و گاز را شناسایی نمود. افزایش میزان دی‌اکسیدکربن در میدان گازی ریسک اکتشاف را افزایش می‌دهد. غالباً در مخازن با بیش از ۵۰ درصد CO_2 این گاز از تخریب حرارتی کربنات‌ها یا جدایش از ماگما حاصل شده است. فرآیند TSR نمی‌تواند گازهای با مقدار دی‌اکسیدکربن بیش از ۵۰ درصد تولید کند. دی‌اکسیدکربن حاصل از منابع آلی، بندرت از ۲۰ درصد

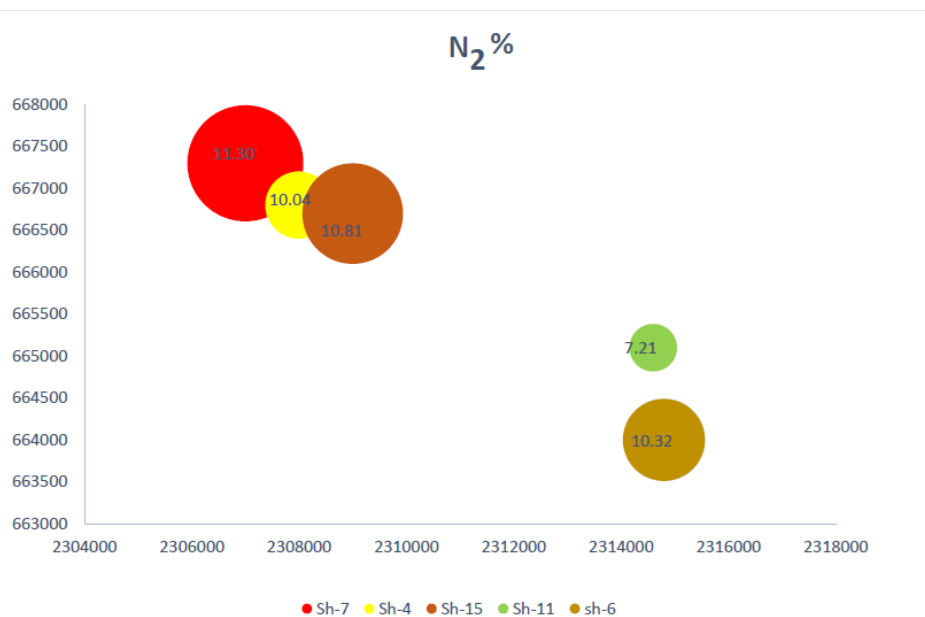
مهم‌ترین منشأ دی‌اکسید کربن در مخازن گازی شامل:

- ۱- منابع آلی (شکستن کروژن و تخریب باکتریایی نفت)
- ۲- احیاء حرارتی کربنات‌ها
- ۳- جدایش از ماگما
- ۴- احیای حرارتی سولفات‌ها (TSR)

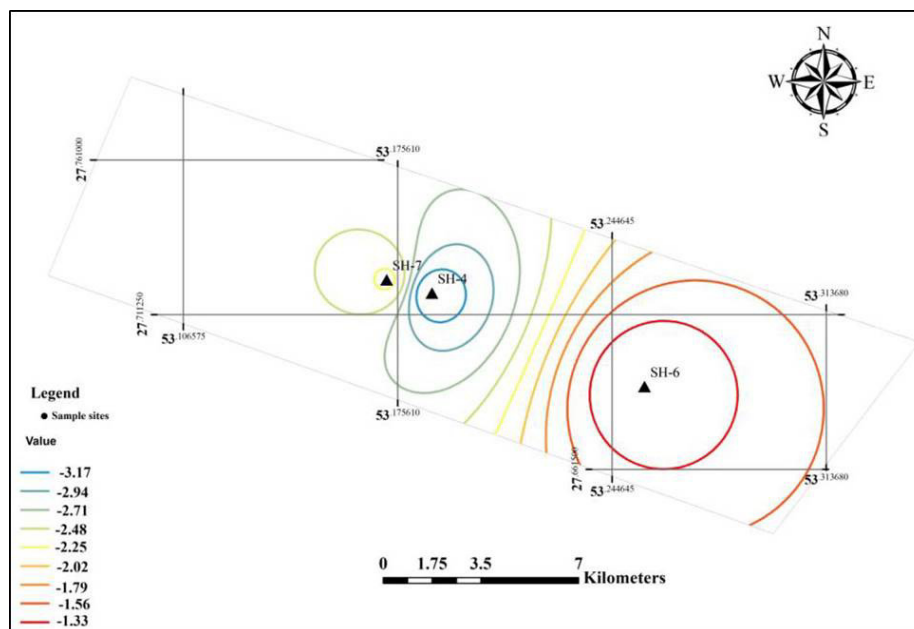
می‌توان با مطالعه ویژگی و خصوصیات ژئوشیمیایی دی‌اکسیدکربن و گازهای همراه منشأ واقعی دی‌اکسید

نفوذ توده‌های ماگمایی به درون سنگ کربناته در اعماق هرچند کم می‌تواند میزان قابل توجهی گاز دی‌اکسید کربن ایجاد نماید. همان‌طور که در جدول ۱ دیده می‌شود میزان CO_2 در مخازن گازی مورد مطالعه کمتر از ۲ درصد بوده و آلی بودن منشأ آن را نشان می‌دهد که عمدتاً در طی فرآیند دی‌کربوکسیلشن و در طی مراحل تحول مواد آلی آزاد می‌گردد.

یک توده گاز تجاوز می‌کند. تخریب حرارتی کانی‌هایی مانند دولومیت، آنکریت و سیدریت در دماهای کمتر از تخریب حرارتی کلسیت (بیش از ۳۰۰ درجه) اتفاق می‌افتد. مطالعات نشان می‌دهد در حضور کانی‌های آلومینوسیلیکاته فرآیند احیای حرارتی کربنات‌ها در درجه حرارت کمتری اتفاق می‌افتد. سیمان‌های کربناته در سنگ‌های سیلیسی آواری نسبت به کلسیت موجود در سنگ‌آهک خالص بیش‌تر مستعد احیاء شدن است.



شکل ۹. نمودار حبابی میزان درصد نیتروژن در چاه‌ها برحسب موقعیت قرارگیری چاه‌ها در میدان گازی مورد مطالعه



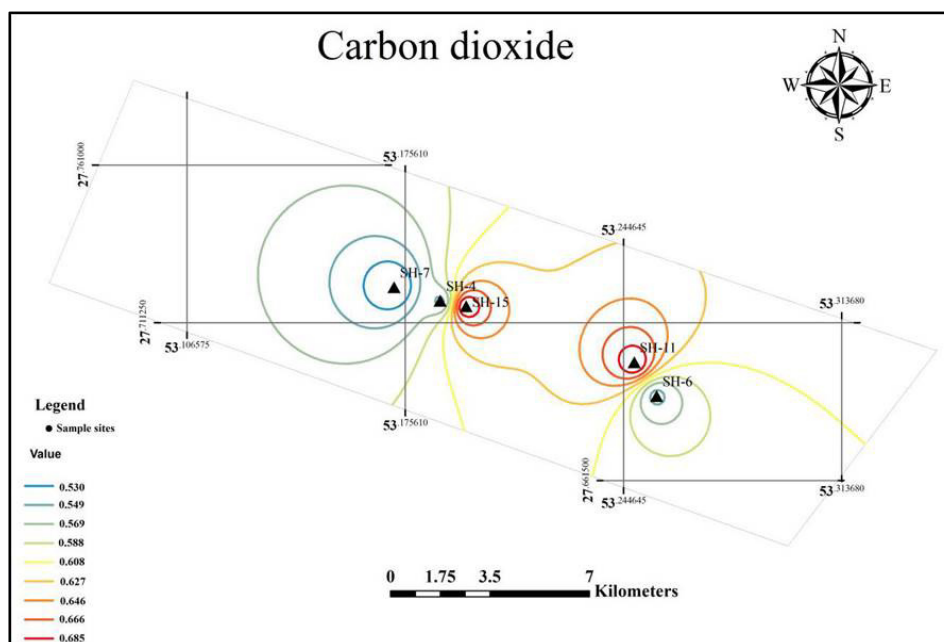
شکل ۱۰. تغییرات مقادیر ایزوتوپ نیتروژن در میدان گازی مورد مطالعه

روند افزایش سولفید هیدروژن است و به نظر می‌رسد تنها فرآیند احیا ترموشیمیایی سولفات در ایجاد سولفید هیدروژن مؤثر نبوده است بلکه فرآیندهای دیگری باعث افزایش دی‌اکسیدکربن در داخل چاه شده است (شکل ۱۱).

با توجه به سبک‌تر شدن مقادیر ایزوتوپی، فرآیند ثانویه‌ای مانند احیاء حرارتی سولفات‌ها در تولید این گاز نقش داشته است. با افزایش میزان سولفید هیدروژن، معمولاً میزان دی‌اکسیدکربن هم افزایش پیدا می‌کند. در برخی از چاه‌ها افزایش میزان دی‌اکسیدکربن بیش از

Sample ID	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	Ethane %	Propane %	Isobutane %	Butane %	Isopentane %	Pentane %
Sh-4	10.041	85.499	0.546	1.731	0.676	0.175	0.224	0.102	0.057
Sh-6	10.321	85.788	0.545	1.752	0.680	0.179	0.239	0.098	0.049
Sh-7	11.301	83.315	0.511	1.634	0.675	0.174	0.222	0.102	0.067
Sh-11	9.721	83.779	0.699	1.648	0.674	0.173	0.225	0.107	0.070
Sh-15	10.814	83.849	0.705	1.666	0.690	0.184	0.234	0.123	0.078

جدول ۱. میزان گازهای موجود در چاه‌های میدان مورد مطالعه



شکل ۱۱. تغییرات میزان دی‌اکسیدکربن در میدان مورد مطالعه

خوف در ابوظیبی معادل با سازندهای کنگان و دالان در ایران است که تطابق خوبی بین کربنات‌های سنگ مخزن از نظر ایزوتوپی کربن وجود دارد. بررسی کلسیت‌های حاصل از آلتراسیون انیدریت در اثر فرآیند احیای ترموشیمیایی و تولید سولفید هیدروژن نشان داد، نسب ایزوتوپی کربنات‌ها از ۵+ پرمیل تا به حدود ۲۰- پرمیل کاهش یافته است. این موضوع نشان‌دهنده آن است که هیدروکربن‌های سبک در فرآیند احیا

۳-۵- ترکیب ایزوتوپی در سنگ‌های مخزن

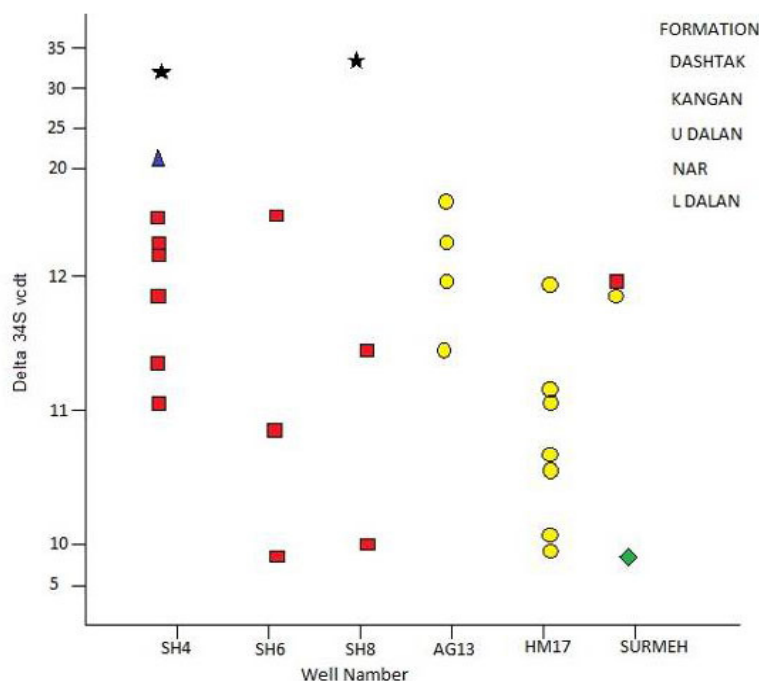
سولفور موجود در سنگ‌های کربناته می‌تواند یا به صورت معدنی در کانی‌های سولفاته نظیر ژیپس و انیدریت و پیریت، یا به صورت آلی در ترکیباتی مانند تیوفن‌ها و مرکاپتان‌ها و یا به صورت گاز دی‌اکسیدکربن و سولفید هیدروژن باشد. در بررسی‌های ژئوشیمیایی مطالعه ترکیب ایزوتوپی ترکیبات هیدروکربوری کاربرد زیادی دارد. وردن و همکاران سال ۱۹۹۵ نشان دادند مخازن

سولفور می‌تواند به صورت معدنی در کانی‌های سولفات‌ها مانند انیدریت و ژپس و پیریت و یا در ترکیب آلی مانند مرکپتان‌ها و تیوفن‌ها و یا به صورت گازهای سولفید هیدروژن و دی‌اکسید گوگرد باشد. ترکیب ایزوتوپی ترکیبات هیدروکربوری و غیرهیدروکربوری در بررسی‌های ژئوشیمیایی کاربرد زیادی دارد. در مورد ایجاد تغییرات ترکیب ایزوتوپی کربن می‌توان گفت که در محیط رسوبی اولیه، تفریق ایزوتوپی در جهتی است که ایزوتوپ‌های سنگین کربن (^{13}C) در سنگ‌های کربناته در مقایسه با CO_2 محلول در آب دریا از نظر ایزوتوپی سنگین‌تر می‌گردند. درحالی‌که تفریق ایزوتوپی در محیط در جهت سبک‌تر شدن ترکیب ایزوتوپی مواد آلی و چرخه زیستی در مقایسه با CO_2 اولیه است.

برای مطالعه ترش‌شدگی مخازن گاز چون واکنش غالب بین انیدریت با متان و سایر هیدروکربورها و تولید کلسیت و سولفید هیدروژن است، با مطالعه ایزوتوپی کربن در گاز و کربنات‌های سنگ مخزن و هم‌چنین ندول‌های آلتره شده توسط کلسیت می‌توان نتایج قابل‌توجهی به دست آورد. در میدان مورد مطالعه انطباق کاملی بین ایزوتوپ سولفور در سنگ با گاز برقرار نیست که به علت دمای پایین مخزن جهت واکنش احیا ترموشیمیایی سولفات است.

ترموشیمیایی سولفات در جهت تشکیل کانی کربناته مشارکت داشته‌اند. مطالعات ایزوتوپی سنگ مخزن‌های دولومیتی سازندهای کنگان و دالان در میدان گازی میدان مورد مطالعه داده‌های مشابهی را نشان می‌دهد. ترکیب ایزوتوپی این سازندها با افزایش عمق سبک‌تر می‌گردد؛ بنابراین با توجه به شباهت‌های زیادی از نظر جنس و شرایط دیاژنزی بین سازندهای کنگان و دالان ایران و سازند خوف وجود دارد، می‌توان بروز واکنش احیا ترموشیمیایی سولفات را در به وجود آمدن گاز سولفید هیدروژن مؤثر دانست (شکل ۱۲).

وردن و همکاران در سال ۱۹۹۵ در مورد نسبت ایزوتوپی سولفور در انیدریت نشان دادند که با افزایش عمق و درجه حرارت، نسبت ایزوتوپی کانی انیدریت از ۲۰+ پرمیل به ۱۰+ پرمیل از تریاس تا پرمین تغییر کرده است. این مقادیر تطابق زیادی با نسبت ایزوتوپی سولفور در سولفید هیدروژن و سولفور آزاد در نهشته‌های پرموتریاس سازند خوف و معادل آن سازندهای کنگان و دالان دارد. از این رو می‌توان چنین نتیجه گرفت که انیدریت موجود در مخزن منشأ تولید سولفید هیدروژن می‌باشد نه کراکینگ حرارتی مواد آلی سولفوری مولد گاز، کربن دارای ایزوتوپ‌های مختلف پایدار و ناپایدار است. این مسئله در مورد سولفور هم صادق است.



شکل ۱۲. تغییرات ایزوتوپی سولفور در سازندهای مختلف در میدان مورد مطالعه و میادین مجاور و کوه سورمه

۶- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج پتروگرافی انجام شده از مهم‌ترین عوامل احیای ترموشیمیایی سولفات در عمق تبدیل انیدریت به کلسیت است که در میدان گازی مورد مطالعه شواهدی مبنی بر تبدیل انیدریت به کلسیت دیده می‌شود. با توجه به مطالعه انجام گرفته، احیای ترموشیمیایی سولفات، توسط واکنش مستقیم بین انیدریت و گازهای هیدروکربوری سبک برای تولید کلسیت، سولفور و سولفید هیدروژن تولید می‌شود و از عوامل مهم افزایش میزان سولفید هیدروژن در مخازن گازی عمیق است؛ بنابراین با توجه به مطالعات صورت گرفته، چندین منشأ برای ایجاد سولفید هیدروژن در میدان گازی مورد نظر می‌توان در نظر گرفت، که مهم‌ترین آن‌ها عبارت‌اند از: (۱) احیاء ترموشیمیایی سولفات (TSR)، مکانیزم غالب ایجاد سولفید هیدروژن در مخازن گازی مورد مطالعه است که تحت تأثیر واکنش مستقیم انیدریت و گازهای سبک هیدروکربوری و با افزایش مقادیر بیش از ۱۰ درصد سولفید هیدروژن در مخازن گاز همراه است. (۲) احیاء باکتریایی سولفات (SBR) که در این فرآیند، سولفات مورد نیاز می‌تواند از انیدریت انحلال یافته در آب منفذی، آب تزریق شده در روش ازدیاد برداشت و همچنین از فرآیند اکسیداسیون پیریت تحت تأثیر آب تزریق شده به مخزن تأمین گردد. این فرآیند در مخازن کم‌عمق و در دمای پایین عمومیت دارد. میزان سولفید هیدروژن تولیدی در نتیجه این فرآیند کمتر از ۵ درصد است. با توجه به مقادیر منفی ایزوتوپ گوگرد و تاریخچه تدفین می‌تواند در میدان مورد مطالعه نقش داشته باشد، (۳) تجزیه حرارتی مواد آلی سولفوردار که در کروژن و نفت به مقدار اندکی وجود دارد در درجه حرارت بالا (بیش از ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد) در ایجاد سولفید هیدروژن دخیل است. این فرآیند نیز به علت محدودیت مواد آلی سولفوردار نمی‌تواند مقادیر بیش از ۵ درصد سولفید هیدروژن در مخازن گازی تولید کند که با توجه به وجود میعانات تیره‌رنگ و مقادیر ایزوتویی این عامل نیز می‌توانسته در گذشته، در میدان مورد مطالعه نقش داشته باشد.

تشکر و قدردانی

در پایان نویسندگان از ریاست محترم انجمن رسوب‌شناسی ایران، جناب آقای دکتر سیدرضا موسوی حرمی و دبیر محترم پنجمین همایش ملی رسوب‌شناسی ایران جناب آقای دکتر حامد زندمقدم و هم‌چنین از سردبیر محترم مجله رسوب‌شناسی کاربردی دانشگاه بوعلی‌سینا همدان جناب آقای دکتر سعید خدابخش کمال تشکر و قدردانی را دارند.

منابع

- Aali, J., Rahmani, O (2012) *H₂S Origin in South Pars gas field from Persian Gulf, Iran, Journal of Petroleum Science and Engineering.*
- Al-Eidan, A. J., Wethington, W. B., and Davies, R. B (2001) *Upper Burgan reservoir distribution, northern Kuwait.*
- Andrew, C., Aplin & Max, I., Colman, M. L (1995) *Sour Gas and Water Chemistry Of Bridport Sand Reservoir Wytch Form. UK, Geological Society Special Publication.*
- Bernard, B. B., Brooks, J. M., Sackett, W. M (1978) "Light Hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments", *Jour. of Geoph. Res.*
- Bildstein, O., Worden R. H., Brosse, b, E (2001) *Assessment of Anhydrite Dissolution as the Rate-Limiting Step During Thermochemical Sulfate Reduction, Elsevier, Chemical Geology, 176: 173-189.*
- Bilkiewicz, E. and Kowalski, T (2020) *Origin of hydrocarbon and non-hydrocarbon (H₂S, CO₂ and N₂) components of natural gas accumulated in the Zechstein Main Dolomite (Ca₂) strata in SW part of the Polish Permian Basin: Stable isotope and hydrous pyrolysis studies. Journal of Petroleum Science and Engineering, p.107296.*
- Galimove, E. M., and Rabbani, A. R (2001) *Geochemical characteristics and origin of natural gas in southern Iran. Geochemistry International. Impact on reservoir development: GeoArabia.*
- Jinxing, D., Yunyan, N., Shengfei, Q., Shipeng, H., Weilong, P., Wenxue, H (2018) *Geochemical characteristics of ultra-deep natural gas in the Sichuan Basin, SW China, Petroleum Exploration And Development, 45(4): 619-628.*
- Krouse, H. R., Vian, C. A., Eliuk, L. S., Ueda, A. & Halas, S (1988) *Chemical and Isotopic Evidence for Thermochemical Sulfate Reduction. by Light Hydrocarbon Gases in Deep Reservoirs.*

- Lorant, F., Prinzhofer, A., Behar, F., Huc, A. Y (1998) Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases. *Chem. Geol*, 147: 249–264.
- Marsland, S. D., Dawe, R. A., Kelsall, G. H (1989) *Inorganic Chemical Souring of Oil Reservoirs*, Society of Petroleum Engineers.
- Morad, D., Nader, F. H., Morad, S., Rossi, C., Gasparrini, M., Alsuwaidi, M., Al Darmaki, F. and Hellevang, H (2019) Limited thermochemical sulfate reduction in hot, anhydritic, sour gas carbonate reservoirs: The Upper Jurassic Arab Formation, United Arab Emirates. *Marine and Petroleum Geology*, 106: 30-41.
- Rabbani, A. R (2004) *Geochemical and petrographical study of dolomite facies in the Dalan and Kangan gas reservoirs in the south of Iran*. *Research on Science and Engineering Petroleum Bulletin*.
- Saberi, M. H., Rabbani, A. R (2015) Origin of natural gases in the Permo-Triassic reservoirs of the Coastal Fars and Iranian sector of the Persian Gulf. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*.
- Worden, R. H., Smally, P. C., and Oxtoby, N. H (1995) *Gas Souring by Thermochemical Sulfate Reduction at 140°C*, *Am. Ass. Pet. Geol.*
- Worden, R. H., Smalley, P. C., Barclay, S. A (2003) *H₂S and Digenetic Pyrite in North Sea Sandstones: Due to TSR or Organic Sulphur Compound Cracking*, Elsevier, *Journal of Geochemical Exploration*.