西南石油大学学报(自然科学版)
2022 年 8 月 第 44 卷 第 4 期
Journal of Southwest Petroleum University(Science & Technology Edition)
Vol. 44 No. 4 Aug. 2022

DOI：10.11885/j.issn.1674-5086.2020.09.03.01
文章编号：1674-5086(2022)04-0145-08
中图分类号：TE39
文献标志码：A

玛湖致密油开发硫化氢产生原因

石国新[1,2]*，王凤清[1,2]，曹 强[1,2]，罗 强[1,2]，田 辉[3]

1. 中国石油新疆油田公司实验检测研究院，新疆 克拉玛依 834000
2. 中国石油新疆油田公司-西南石油大学提高采收率工程联合实验室，新疆 克拉玛依 834000
3. 中国石油新疆油田公司百口泉采油厂，新疆 克拉玛依 834000

摘 要：玛湖油田三叠系百口泉组油藏致密油开发过程中，62% 的油井产硫化氢。为明确硫化氢产生原因，分别采用硫化氢定性评价和定量测定方法开展了微生物硫酸盐还原和酸岩反应生成硫化氢的研究。实验结果表明，在 50 °C或含杀菌剂条件下，硫酸盐还原菌不生长也不产生硫化氢；玛湖百口泉组油藏 50.0 g 岩芯粉与 15% 的盐酸完全反应可生成 4.34×10^{-6} mol 硫化氢。因此，储层矿物中酸挥发性硫化物与盐酸反应是玛湖油田百口泉组油藏致密油开发过程中硫化氢产生的根本原因。该研究结果为预防硫化氢产生和保障玛湖安全生产提供了重要技术支撑。

关键词：玛湖油田；致密油；硫化氢；微生物硫酸盐还原；酸挥发性硫化物

Mechanism of Hydrogen Sulfide Generation During Tight Oil Development at Mahu

SHI Guoxin[1,2*], WANG Fengqing[1,2], CAO Qiang[1,2], LUO Qiang[1,2], TIAN Hui[3]

1. Research Institute of Experiment and Detection, Xinjiang Oilfield Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, China
2. Xinjiang Oilfield-Southwest Petroleum University Joint Laboratory of EOR, Karamay, Xinjiang 834000, China
3. Baikouquan Plant, Xinjiang Oilfield Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, China

Abstract: In the development of tight oil in the Triassic Baikouquan Formation of Mahu Oilfield, hydrogen sulfide has been detected in 62 percent of production wells. In order to find out the cause of the generation of hydrogen sulfide, qualitative evaluation and quantitative analysis experiments have been applied to investigate the hydrogen sulfide generation by bacterial sulfate reduction and acid-rock reaction individually at reservoir condition. The results show that sulfate-reducing bacteria cannot multiply and produce hydrogen sulfide at 50 °C or in presence of bactericide. 4.34×10^{-6} mol hydrogen sulfide are produced by the reaction of the 50.0 g of core powder with 15% hydrochloric acid. The primary cause of hydrogen sulfide generation is the reaction of hydrochloric acid and the acid volatile sulfide in the reservoir. The research results provide an important technical support for preventing generation of hydrogen sulfide and for maintaining the safety production of Mahu tight oil.

Keywords: Mahu Oilfield; tight oil; hydrogen sulfide; bacterial sulfate reduction; acid volatile sulfide

网络出版地址：http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1718.te.20220629.1041.018.html

石国新，王凤清，曹 强，等. 玛湖致密油开发硫化氢产生原因[J]. 西南石油大学学报(自然科学版)，2022，44(4)：145-152.
SHI Guoxin, WANG Fengqing, CAO Qiang, et al. Mechanism of Hydrogen Sulfide Generation During Tight Oil Development at Mahu[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2022, 44(4): 145–152.

* **收稿日期**：2020-09-03 **网络出版时间**：2022-06-30
通信作者：石国新，E-mail：shigx@petrochina.com.cn
基金项目：中国石油重大科技专项(2017E-0415)

引 言

玛湖地区位于中国第二大内陆盆地——准噶尔盆地内，面积约为 7 300 km^2，已发现三级石油地质储量 10.0×10^8 t。预计累计探明储量将达 9.5×10^8 t，累计建设产能 $1\,390\times10^4$ t，是新疆油田稳产上产的主战场。玛 XX 井区是玛湖地区致密油开发基地，但在水平井开发过程中，62% 的油井产硫化氢，浓度主要分布在 1~422 mg/m^3，部分井最高浓度达 1 670 mg/m^3。硫化氢呈现分布范围广、含量差异大和高浓度井产硫化氢时间短的特点。

硫化氢是一种剧毒气体，GBZ2.1—2019 明确指出，工作场所空气中硫化氢最高容许浓度为 10 mg/m^3[1]。人吸入浓度为 1 g/m^3 的硫化氢在数秒钟内即可死亡；同时硫化氢化学活性强，电化学失重腐蚀、“氢脆”和硫化物应力腐蚀破裂等对钻杆、套管、集输管线的腐蚀作用强[2−3]。因此，硫化氢防治是油田生产的重点安全工作之一。

目前，主流观点认为热化学分解(TDS)、热化学硫酸盐还原(TSR)、微生物硫酸盐还原(BSR)和岩浆成因是油田生产中硫化氢产生的主要原因[4−7]。因此，在分析热化学和微生物硫酸盐还原产生硫化氢的基础上，首次从盐酸与储层岩矿中酸挥发性硫化物(AVS)反应，解释玛 XX 井区硫化氢产生的主要原因。研究成果有望为预防玛湖硫化氢产出提供重要依据，并为玛湖安全高效开发提供技术支撑。

1 实验方法

1.1 材料和仪器

硫化氢产生与检测装置(自制)；聚焦离子束扫描电镜(FIB-SEM，Crossbeam550，德国 ZEISS 蔡司)；微生物培养箱(HQ45B，中国科学院武汉科学仪器厂)；硫酸盐还原菌(SRB)试剂盒(HX 型，北京华兴化工试剂厂)；硫化钠(分析纯，无锡市亚泰联合化工有限公司)；氮气(纯度 >99%，南京天泽气体有限公司)；硫酸(分析纯，98%，旭信化工有限公司)；盐酸(分析纯，36.0%~38.0%，成都市华隆化学品有限公司)；乙酸锌(分析纯，廊坊鹏彩精细化工有限公司)；乙酸钠(分析纯，廊坊鹏彩精细化工有限公司)；N，N−二甲基对苯二胺盐酸盐(分析纯，天津市光复精细化工研究所)；胍胶(工业品，固体粉末，新疆油田玛 XX 井区施工现场)；交联剂(工业品，液体，新疆油田玛 XX 井区施工现场)；破胶剂(工业品，固体，新疆油田玛 XX 井区施工现场)；液体添加剂(工业品，液体，内含杀菌剂，新疆油田玛 XX 井区施工现场)；压裂液组分质量分数：0.20% 胍胶，0.25% 交联剂，0.01% 破胶剂，1.3% 液体添加剂，其余为水。压裂液配制用水离子分析：573 mg/L Ca^{2+}，10 mg/L Mg^{2+}，1 294 mg/L Na^++K^+，26 mg/L HCO_3^{2-}，1 268 mg/L SO_4^{2-}，4 627 mg/L Cl^-，矿化度为 7 798 mg/L，pH 值 7.00；产出液水质分析及硫酸盐还原菌测试结果：1 160.40 mg/L Ca^{2+}，44.92 mg/L Mg^{2+}，4 611.86 mg/L Na^++K^+，1 035.28 mg/L HCO_3^{2-}，8 683.26 mg/L Cl^-，9.86 mg/L SO_4^{2-}，矿化度 15 545.58 mg/L，pH 值 7.94，硫酸盐还原菌菌数为 6 个/mL；去离子水：实验室自制；玛湖某取芯井三叠系百口泉组岩芯磨成粉备用；玛湖某井原油有机元素分析：86.03% 碳，13.57% 氢，0.33% 氮和 0.02% 硫等。

1.2 实验步骤

参照 GB/T 16489—1996《水质−硫化物的测定—亚甲基蓝分光光度法》，绘制硫离子标准曲线(图 1)。硫离子质量和吸光度 R^2 为 0.999 1，表明两者具有很好的线性关系。

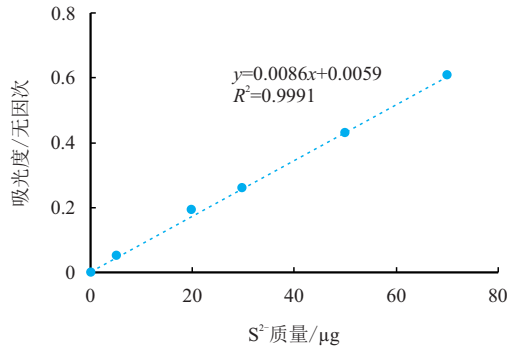
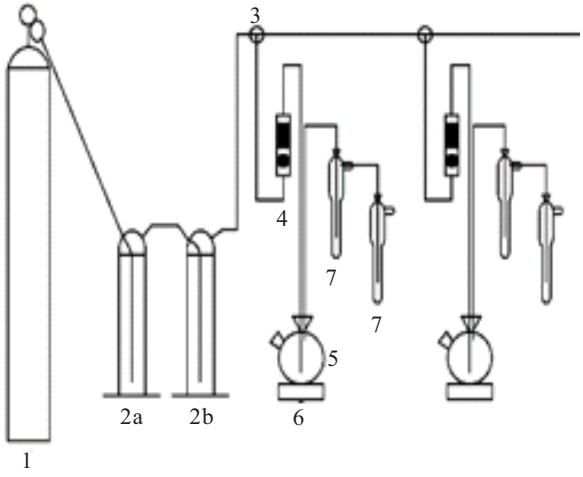


图 1 硫离子标准曲线

Fig. 1 Standard curve of S^{2-}

盐岩反应产生硫化氢的测定步骤为：(1) 按图2连接反应装置，通氮气检查气密性；(2) 向吸收管中各加入 20 mL 乙酸锌−乙酸钠溶液；(3) 设置温度为 85 °C；(4) 反应瓶中加入质量为 m_1 的岩芯粉；(5) 以 100 mL/min 的速度注入氮气 20 min；(6) 反应瓶中吸入 170 mL 浓度 15% 的盐酸溶液；(7) 以 100 mL/min 的速度注入氮气 60 min；(8) 以 300 mL/min 的速度注入氮气 30 min；(9) 沿吸收管内壁缓慢加入 10 mL N，N−二甲基对苯二铵盐酸盐溶液；(10) 加入 1 mL 硫酸铁铵，充分摇匀；(11) 放置 10 min 后，用水稀释至 100 mL；(12) 使用 1 cm

比色皿，以蒸馏水作参比，在波长为 665 nm 处测量吸光度；(13) 代入公式 $y = 0.0086x + 0.0059$，计算硫离子质量 m_2，则硫化氢的质量 $=m_2\times34/32$。



1—氮气瓶；2—洗气瓶(a—焦性没食子酸；b—去离子水)；
3—三通阀；4—流量计；5—反应瓶；6—搅拌器；7—吸收管。

图 2　硫化氢产生与检测装置

Fig. 2　Generation and test device of hydrogen sulfide

参照 SY/T 0532—2012《油田注入水细菌分析方法绝迹稀释法》测定硫酸盐还原菌的含量。硫酸盐还原菌测试瓶的测试原理是对待测水样进行逐级稀释、培养、观察测试瓶是否变黑来计数硫酸盐还原菌菌量。测试瓶变黑的原因是硫酸盐还原菌在生长代谢过程中使硫酸根离子还原成硫化氢，而硫化氢又与瓶内的铁钉反应生成黑色的硫化亚铁(FeS)[8]。测试瓶中液体由无色透明变为黑色，即表示有硫酸盐还原菌生长。根据硫酸盐还原菌样品的稀释程度及试管变黑的数目可推测样品中硫酸盐还原菌的浓度，也可以定性判断硫化氢的产生。

2　结果与讨论

2.1 玛 XX 井区硫化氢产生机理分析

分析硫元素的来源是明确硫化氢产生原因的关键。储层中硫元素主要分布在原油中的硫醚、噻吩和硫醇等，气体中的 H_2S，地层水中 SO_4^{2-}，以及矿物中的单质硫、石膏、黄铁矿和酸挥发性硫等。结合含硫物质和 H_2S 产生机理分析玛 XX 井区产生硫化氢的可能性。

2.1.1　含硫化合物热化学

含硫化合物热化学主要包括有机硫化合物的热化学分解和热化学硫酸盐还原。

有机硫在热力作用下，含硫杂环断裂分解产生 H_2S 的过程为有机硫化合物的热化学分解。黄毅等[9] 发现，齐 40 区块在蒸汽驱后，随着油藏温度升高(110~200 °C)，井场大范围出现硫化氢。先导试验区由于热采时间早，油藏温度高，硫化氢浓度也明显高于扩大试验区。而且，蒸汽驱开采的稠油，硫的平均含量由蒸汽驱前的 0.31% 下降为目前的 0.25%，表明原油中的含硫有机化合物在热化学分解过程中形成了硫化氢。玛 XX 井区地层温度 85 °C，且原油中硫含量约 0.02%，远低于辽河油田稠油的硫含量 0.26%~0.53%。因此，在油藏温度为 85 °C条件下，玛 XX 井区原油中有机硫化合物较难通过热化学分解产生 H_2S。

硫酸盐在热化学的作用下被还原形成硫化氢的过程为热化学硫酸盐还原。温度是热化学硫酸盐还原的驱动力，在满足反应条件的温度范围内，温度越高越有利于热化学硫酸盐还原反应的进行。Machel[10] 认为，由热化学硫酸盐还原产生的酸性气常见于 100~140 °C的储层，但反应速度慢。在某些情况下，160~180 °C是热化学硫酸盐还原反应必需的温度条件。陈启林等[11] 认为，岩石地层发生热化学硫酸盐还原反应需经历大于 140 °C的高温。田继先等[12] 认为，热化学硫酸盐还原的最佳温度为 140~200 °C。谢增业等[13] 开展了高温下硫酸钙、硫磺、黄铁矿分别与正己烷反应生成硫化氢的实验。结果表明，温度低于 200 °C不会产生硫化氢。张永成等[14] 结合硫化氢井的分布及成藏特征、地质因素，认为青海油田采油三厂油井硫化氢是由于热化学硫酸盐还原形成的。由于储层温度较低，玛 XX 井区硫化氢不是由热化学硫酸盐还原产生。

而且，玛 XX 井区某勘探井 T_1b^2 层天然气组成分析结果未见 H_2S(表 1)。该结果证明了玛 XX 井区生产井的硫化氢不是由含硫化合物热化学产生。

表 1　玛 XX 井区某勘探井天然气组成分析

Tab. 1　Natural gas composition of the exploration well in MaXX Well Block

分析日期	层位	井段/m	CH_4/%	C_2H_6/%	C_3H_8/%	$i-C_4H_{10}$/%	$n-C_4H_{10}$/%	$i-C_5H_{12}$/%	硫化氢/%
2014-07-05	T_1b^2	3 218.20~4 220.00	87.65	4.98	1.80	0.95	0.84	0.58	–
2014-07-16			88.12	4.98	1.86	0.95	0.81	0.52	–

注：–—未检测到

2.1.2 微生物硫酸盐还原

微生物硫酸盐还原是指硫酸盐还原菌利用各种有机质(包括石油和天然气)作为给氢体还原硫酸盐而形成硫化氢。硫酸盐还原菌是一些厌氧产硫化氢细菌的统称,其最适宜的生长温度是 20~30 °C,可以在高达 50~60 °C的温度下生存[15]。因此,硫酸盐还原菌产生硫化氢可能发生在埋深较浅地层或井筒部分。玛 XX 井区压裂液含胍胶且地层水中含 SO_4^{2-},在井筒部分具备硫酸盐还原菌产生硫化氢的条件。

2.1.3 酸挥发性硫化物与酸反应

酸挥发性硫化物(AVS)是指沉积物中可被酸性介质作用以硫化氢形式挥发出来的还原态无机硫化物[16−17]。它是包括马基诺矿、硫复铁矿及其他一些重金属与 S^{2-} 生成的硫化物的总称[18]。酸挥发性硫化物具有与盐酸反应产生 H_2S 的特点。邓艳等[19]认为,由于储层岩石致密坚硬,杨氏模量和抗张强度、地层闭合压力高,导致施工时井口压力过高无法正常施工。酸预处理技术可以通过酸溶解岩石内部可溶矿物,一定程度上改善了岩石孔隙本身的连通性,同时降低岩石强度。酸化可用于降低致密油压裂时的起泵压力,是玛湖水平井压裂的前置段塞。因此,酸挥发性硫化物与盐酸反应可能是玛湖硫化氢产生的原因。

2.2 微生物硫酸盐还原产硫化氢实验

胍胶是玛 XX 井区水平井压裂液常用的聚合物,是一种由半乳糖和甘露糖形成的多糖。硫酸盐还原菌以胍胶作为碳源,将 SO_4^{2-} 还原成 H_2S。

为验证玛 XX 井区产出液中硫酸盐还原菌是否产硫化氢,开展了不同温度和培养条件对硫酸盐还原菌的影响。

在 30 °C下,采用硫酸盐还原菌培养基富集培养产出液中的硫酸盐还原菌,得到菌浓为 7.0×10^3 个/mL 的硫酸盐还原菌溶液。采用硫酸盐还原菌测试瓶法,在 25~80 °C下,考察温度对硫酸盐还原菌生长及硫化氢产生的影响。

实验结果表明(表 2),玛 XX 井区产出液中硫酸盐还原菌在 25~40 °C中快速繁殖,菌浓最高达 7.0×10^6 个/mL。在 50 °C及以上温度,硫酸盐还原菌不繁殖也不产出硫化氢(图 3)。因此,在储层温度为 85 °C的玛 XX 井区,硫酸盐还原菌不繁殖,也不产生硫化氢。

模拟井筒内适宜硫酸盐还原菌生长的温度点(以 40 °C为例),分别考察产出水、模拟压裂液、硫酸盐还原菌培养基等对硫酸盐还原菌菌浓和硫化氢产生量的影响。

表 2 温度对硫酸盐还原菌生长的影响

Tab. 2 Growth of sulfate-reducing bacteria at different temperatures

实验序号	初始硫酸盐还原菌/($\times10^3$ 个·mL^{-1})	温度/°C	试剂瓶显色	培养后硫酸盐还原菌/($\times10^6$ 个·mL^{-1})
1	7.0	25	黑色	2.5
2	7.0	30	黑色	7.0
3	7.0	40	黑色	7.0
4	7.0	50	无	0
5	7.0	60	无	0
6	7.0	70	无	0
7	7.0	80	无	0

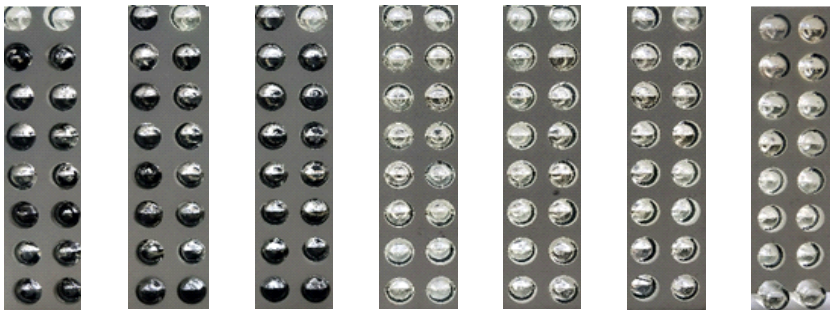


图 3 不同温度下硫酸盐还原菌测试瓶结果图

Fig. 3 Image of sulfate-reducing bacteria test bottle at different temperatures

表 3 为 40 °C培养实验结果,可以看出,硫化氢的产生既与硫酸盐还原菌浓度有关,也与营养物质有关。硫酸盐还原菌数量低且缺少必要的营养物质是导致产出水无硫化氢产生的原因。同时,压裂液中的杀菌剂能有效抑制硫酸盐还原菌生长繁殖。因此,储层温度高、杀菌剂或必要的营养物质缺乏等因素导致玛湖硫化氢不是来自微生物硫酸盐还原作用。

表 3　不同培养条件对硫酸盐还原菌和硫化氢的影响

Tab. 3　Growth of sulfate-reducing bacteria and generation of H_2S in different cultures

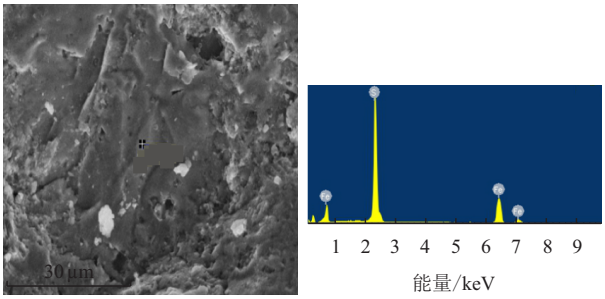
实验序号	硫酸盐还原菌浓度/(个·mL^{-1})		产生硫化氢质量/μg	备注
	培养前	培养后		
1	10^3	10^8	216	硫酸盐还原菌培养基
2	6	0	0	产出水
3	10^3	0	0	模拟压裂液

2.3 玛 XX 井区岩芯与盐酸反应产硫化氢实验

2.3.1 岩芯中硫化物来源分析

在硫循环过程中，硫酸盐还原菌还原作用和硫酸盐热化学作用均可以生成 S^{2-}，S^{2-} 与活性 Fe^{2+} 形成铁单硫化物，或进一步反应形成黄铁矿，保存于沉积物中[20−22]。因此，铁单硫化物是黄铁矿形成的前提。当沉积物缺乏多硫化物或硫化氢时，铁单硫化物可能与黄铁矿共存。

许同等[23] 采用铸体薄片、扫描电镜和 XRD 等测试分析方法，证实了乌尔禾—风南地区三叠系百口泉组碎屑岩在储层成岩和孔隙演化过程中存在黄铁矿胶结。FIB−SEM 结果表明，玛湖油田三叠系百口泉组油藏岩芯中含黄铁矿（图 4），进一步的重矿物分析得到黄铁矿在岩石中含量小于 0.1%（表4）。由于黄铁矿含量低，目前不能检测到伴生的铁单硫化物存在。



a 扫描电镜　　b 能谱

图 4　黄铁矿的扫描电镜图像和能谱图

Fig. 4　FIB–SEM image and energy spectrum image of FeS_2

表 4　部分取芯井岩芯中黄铁矿含量统计

Tab. 4　The content of FeS_2 in cores from Mahu Oilfield

井号	黄铁矿含量/%	井号	黄铁矿含量/%
玛 13	0.001	玛 139	0.012
玛 132	0.090	玛 152	0.018
玛 133	0.022	玛 154	0.002
玛 134	0.011	玛 15	0.012
玛 136	0.005	玛 16	0.007

2.3.2 储层改造过程硫化物生成硫化氢研究

为降低起泵压力，玛湖致密油压裂前注入浓度为 15% 盐酸酸化液 5~135 m^3，部分井酸液用量如表 5 所示。

表 5　玛 XX 部分井压裂前酸液用量

Tab. 5　Dosage of acidizing fluid before fracturing

井号	酸液用量/m^3	井号	酸液用量/m^3
玛 A1297	110	玛 B20025	57
玛 A1299	76	玛 B20022	25
玛 A1300	68	玛 B20023	15
玛 A1303	17	玛 B20011	15
玛 A1304	90	玛 B2055	25
玛 A1305	70	玛 B2013	5
玛 A1306	70	玛 B2007	5
玛 A1307	90	玛 B2042	27
玛 A1336	135	玛 B2043	10
玛 A1342	70	玛 B2072	42

黄铁矿是硫的热动力稳定状态，不溶于冷 HCl。因此，储层矿物中能与盐酸反应生成硫化氢的是包括铁单硫化物在内的酸挥发性硫化物，化学式用 XS 表示。注入储层的盐酸与储层岩石中的酸挥发性硫化物的化学反应式为

$$XS + 2HCl = H_2S \uparrow + XCl_2$$

为定量评价盐酸与酸挥发性硫化物反应产生的硫化氢，本文以压裂液配制水和压裂液为对照，选取玛 XX 井区取芯井三叠系百口泉组岩芯粉开展了酸岩反应实验，结果见表 6。

表 6　酸岩反应产硫化氢实验

Tab. 6　H_2S from acid-rock reaction

实验序号	地层岩屑/g	压裂液配制水/g	压裂液/g	15% 盐酸/g	硫化氢/μg
1	50	170	0	0	0
2	50	0	170	0	0
3	50	0	0	170	147.7

实验结果表明，不加盐酸的情况下，配液用水或压裂液与储层岩屑不产生硫化氢。当盐酸存在时，50 g 储层岩芯粉共产生 147.7 μg 硫化氢。进一步实验发现，岩芯粉质量与硫化氢产生量相关系数为 0.997 8，两者具有很好的线性关系（图 5）。

根据上述关系式计算，100 g 玛 XX 井区岩芯中酸挥发性硫化物（以 FeS 计）仅 0.308 mg。由于含量低且分散，能谱或 X 射线尚未明确玛 XX 井区岩芯

中酸挥发性硫化物的化合物类型。

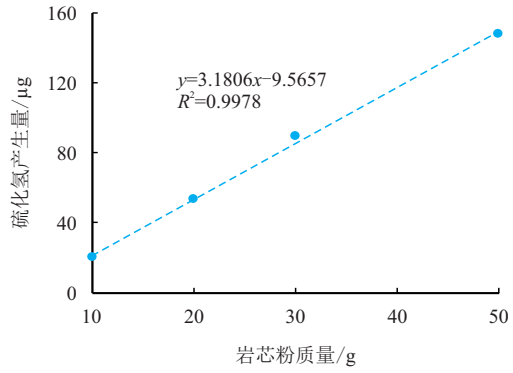


图 5 岩芯粉质量与硫化氢产生量的关系

Fig. 5 The relation between core powder and H_2S

2.3.3 现场硫化氢产出情况

现场统计发现，不同井区硫化氢浓度与酸液用量有关。玛 XXA 井区单井酸液用量平均为 70.0 m^3，产出的硫化氢浓度平均值为 102 mg/m^3，最高值为 1 670 mg/m^3。玛 XXB 井区单井酸化液用量平均为 26.8 m^3，产出硫化氢浓度平均为 29 mg/m^3，最高浓度为 322 mg/m^3。

同时发现，高浓度硫化氢产生井与邻井压裂窜有关。玛 A1336 井水平井体积压裂后的生产初期，硫化氢浓度相对较低，最高为 80 mg/m^3。2019年 5 月，由于邻井玛 A1342 井压裂导致井间裂缝沟通，玛 A1336 井含水率从 43.4% 上升至 95.0%。同时，玛 A1342 井酸化产生的硫化氢沿井间裂缝窜至玛 A1336 井，导致该井产出气中硫化氢浓度最高达 1 670 mg/m^3。随后，硫化氢浓度急剧下降，后期基本维持在 10 mg/m^3 以下(图 6)。

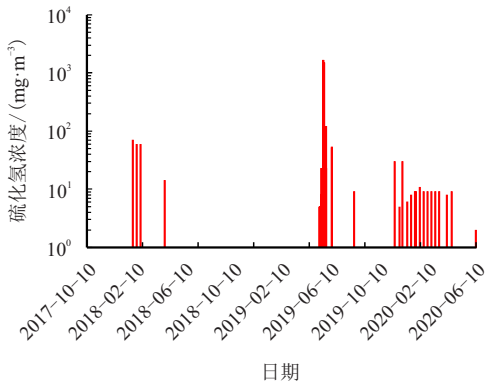


图 6 玛 A1336 井硫化氢浓度

Fig. 6 Concentration of H_2S from Well MaA1336

结合室内酸岩反应实验和现场硫化氢生产动态分析，酸与矿物中酸挥发性硫化物反应是目前玛湖油田硫化氢产生的根本原因。

3 结 论

(1) 玛湖三叠系百口泉组勘探井天然气组分无硫化氢，表明有机硫化合物热化学分解和热化学硫酸盐还原均不是玛湖致密油开发中硫化氢产生的原因。

(2) 高温或杀菌剂是导致硫酸盐还原菌不产生硫化氢的主要原因。因此，微生物硫酸盐还原不是玛湖致密油开发中硫化氢产生的原因。

(3) 酸岩反应结果表明，玛湖百口泉组油藏岩芯中含有酸挥发性硫化物，与盐酸反应产生硫化氢。同时，由玛 XXA 和玛 XXB 两个井区用酸量与硫化氢产出浓度对比发现，用酸量越大，产生的硫化氢浓度相对较高。因此，酸化时盐酸与储层中酸挥发性硫化物反应是玛湖百口泉组油藏开发中硫化氢产生的根本原因。

参考文献

[1] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. 工作场所有害因素职业接触限值第 1 部分：化学有害因素：GBZ 2.1—2019[S]. 北京：中国标准出版社，2019.
National Health Commission of the People's Republic of China. Occupational exposure limits for hazardous agents in the workplace part I: Chemical hazardous agents GBZ 2.1–2019[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019.

[2] 吕慧. 孤岛油田热采油井硫化氢生成规律研究[D]. 青岛：中国石油大学，2014.
LÜ Hui. Study on the formation of hydrogen sulfide in seam injection well of Gudao Oilfield[D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2014.

[3] 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. doi：10.3321/j.issn:1000-0747.2004.02.001
DAI Jinxing, HU Jianyi, JIA Chengzao, et al. Suggestions for scientifically and safety exploring and developing high H_2S gas fields[J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(2): 1–4. doi: 10.3321/j.issn:1000-0747.2004.02.001

[4] 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.

[5] 朱光有，戴金星，张水昌，等. 含硫化氢天然气的形成机制及分布规律研究[J]. 天然气地球科学，2004，15(2)：166−170. doi：10.3969/j.issn.1672-1926.2004.02.014

ZHU Guangyou, DAI Jinxing, ZHANG Shuichang, et al. Generation mechanism and distribution characteristics of hydrogen sulfide bearing gas in China[J]. Natural Gas Geoscience, 2004, 15(2): 166–170. doi: 10.3969/j.issn.1672-1926.2004.02.014

[6] 薛景战. 乌东井田瓦斯中硫化氢异常的 BSR 和 TSR 成因研究[D]. 北京：中国矿业大学，2017.
XUE Jingzhan. The bacterial sulfate reduction and thermochemical sulfate reduction reason research of abnormal hydrogen sulfide in coal mine gas of Wudong[D]. Beijing: China University of Mining & Technology, 2017.

[7] 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. doi：10.7623/syxb201406013
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. doi: 10.7623/syxb201406013

[8] 易绍金，丁齐柱，薛燕. 快速测定硫酸盐还原菌菌量的培养——镜检法[J]. 江汉石油学院学报，1992，14(4)：49−52.
YI Shaojin, DING Qizhu, XUE Yan. Rapid quantitative determination of sulfate-reducing bacteria by cultivation-microscopy method[J]. Journal of Jianghan Petroleum Institute, 1992, 14(4): 49–52.

[9] 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.

[10] MACHEL H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings–old and new insights[J]. Sedimentary Geology, 2001, 140(1–2): 143–175. doi: 10.1016/s0037-0738(00)00176-7

[11] 陈启林，张小军，黄成刚，等. 柴达木盆地英西地区渐新统硫酸盐硫同位素组成及其地质意义[J]. 地质论评，2019，65(3)：558−572. doi：10.16509/j.georeview.2019.03.004
CHEN Qilin, ZHANG Xiaojun, HUANG Chenggang, et al. Sulfur isotopic composition of sulphate in oligocene series in Yingxi Area, Qaidam Basin, and its geological significance[J]. Geological Review, 2019, 65(3): 558–572. doi: 10.16509/j.georeview.2019.03.004

[12] 田继先，赵健，张静，等. 柴达木盆地英雄岭地区硫化氢形成机理及分布预测[J]. 岩性油气藏，2020，32(5)：84−92. doi：10.12108/yxyqc.20200509
TIAN Jixian, ZHAO Jian, ZHANG Jing, et al. Formation mechanism and distribution prediction of hydrogen sulfide in Yingxiongling Area, Qaidam Basin[J]. Lighologic Reservoirs, 2020, 32(5): 84–92. doi: 10.12108/yxyqc.20200509

[13] 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. doi：10.11781/sysydz200802192
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. doi: 10.11781/sysydz200802192

[14] 张永成，王洪辉，李应祥，等. 青海油田三厂硫化氢形成机理及腐蚀性研究[J]. 西南石油大学(自然科学版)，2011，33(1)：151−155. doi：10.3863/j.issn.1674-5086.2011.01.028
ZHANG Yongcheng, WANG Honghui, LI Yingxiang, et al. Generation mechanism and corrosion for hydrogen sulfide in oil well of 3rd oil plant in Qinghai Oilfield[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science and Technology Edition), 2011, 33(1): 151–155. doi: 10.3863/j.issn.1674-5086.2011.01.028

[15] 庄文，初立业，邵宏波. 油田硫酸盐还原菌酸化腐蚀机制及防治研究进展[J]. 生态学报，2011，31(2)：575−582.
ZHUANG Wen, CHU Liye, SHAO Hongbo. Acid corrosion mechanism of the sulfate-reducing bacteria and protecting studies in oilfield[J]. Acta Ecologica Sinica, 2011, 31(2): 575–582.

[16] 徐程，杨斌，朱雪菁，等. 大风江口海域沉积物酸可挥发性硫化物、重金属分布及风险评价[J]. 环境科学研究，2020，33(6)：1530−1538. doi：10.13198/j.issn.1001-6929.2019.10.06
XU Cheng, YANG Bin, ZHU Xuejing, et al. Distribution of acid volatile sulfide and heavy metals in sediments of the Dafengjiang River estuary and risk assessment of heavy metals[J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(6): 1530–1538. doi: 10.13198/j.issn.1001-6929.2019.10.06

[17] 蔡晔，林休休. 连续流动法测定沉积物中的酸挥发性硫化物[J]. 环境科技，2015，28(3)：56−59. doi：10.3969/j.issn.1674-4829.2015.03.013
CAI Ye, LIN Xiuxiu. Continuous flow method for the determination of acid volatile sulfide in sediments[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 28(3): 56–59. doi: 10.3969/j.issn.1674-4829.2015.03.013

[18] 刘景春，严重玲，胡俊. 水体沉积物中酸挥发性硫化物(AVS)研究进展[J]. 生态学报，2004，24(4)：812−

818. doi: 10.3321/j.issn:1000-0933.2004.04.024
LIU Jingchun, YAN Zhongling, HU Jun. A review on the studies of acid-volatile sulfide in aquatic sediments[J]. Acta Ecologica Sinica, 2004, 24(4): 812–818. doi: 10.3321/j.issn:1000-0933.2004.04.024

[19] 邓燕, 薛仁江, 郭建春. 低渗透储层酸预处理降低破裂压力机理[J]. 西南石油大学(自然科学版), 2011, 33(3): 125−129. doi: 10.3863/j.issn.1674-5086.2011.03.021
DENG Yan, XUE Renjiang, GUO Jianchun. The mechanism of high-pressure high-temperature and low permeability acid pretreatment to reduce fracturing pressure[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science and Technology Edition), 2011, 33(3): 125–129. doi: 10.3863/j.issn.1674-5086.2011.03.021

[20] RICHARD D T, LUTHER G W. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125 °C: The mechanism[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(1): 135–147. doi: 10.1016/S0016-7037(96)00322-5

[21] 蒲晓强. 中国边缘海典型海域沉积物早期成岩过程中硫的循环[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2005.
PU Xiaoqiang. Sulfur cycle in sediments of the Chinese marginal seas during early diagenesis[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2005.

[22] 赵雷昭. 新疆吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组黄铁矿成因与形成环境探讨[D]. 西安: 西北大学, 2018.
ZHAO Leizhao. The study on the genesis and forming environment of pyrite in Lucaogou Formation in Jimusal Sag, Permian, Xinjiang[D]. Xi′an: Northwest University, 2018.

[23] 许同, 刘洛夫, 汪洋, 等. 乌尔禾—风南地区百口泉组碎屑岩储层成岩作用及孔隙演化[J]. 东北石油大学学报, 2018, 42(4): 26−39. doi: 10.3969/j.issn.2095-4107.2018.04.003
XU Tong, LIU Luofu, WANG Yang, et al. Diagenesis and porosity evolution of clastic reservoir of Baikouquan Formation in Wuerhe–Fengnan Area[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2018, 42(4): 26–39. doi: 10.3969/j.issn.2095-4107.2018.04.003

作者简介

石国新, 1968 年生, 男, 汉族, 新疆乌鲁木齐人, 高级工程师, 博士, 主要从事油气田开发方面的研究。E-mail: shigx@petrochina.com.cn

王凤清, 1969 年生, 女, 汉族, 黑龙江绥化人, 工程师, 主要从事提高采收率方面的技术研究。E-mail: wfqing@petrochina.com.cn

曹 强, 1962 年生, 男, 汉族, 新疆克拉玛依人, 工程师, 主要从事提高采收率方面的技术研究。E-mail: cq@petrochina.com.cn

罗 强, 1972 年生, 男, 汉族, 四川仁寿人, 高级工程师, 博士, 主要从事提高采收率方面的技术研究。E-mail: luoq33@ petrochina.com.cn

田 辉, 1990 年生, 男, 回族, 新疆伊宁人, 工程师, 主要从事油气田开发方面的研究。E-mail: th-xj@petrochina.com.cn

编 辑: 牛静静
编辑部网址: http://zk.swpuxb.com