

УДК 553.983

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2024-63-6-163-172

## ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СЕРОВОДОРОДА В КАРБОНАТНОМ КОЛЛЕКТОРЕ НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАНУЛЬ, ЮГО-ЗАПАД ИРАНА

Хамидреза Голизаде<sup>1✉</sup>, Елизавета Андреевна Краснова<sup>2</sup>,  
Анна Вадимовна Корзун<sup>3</sup>, Ахмадреза Раббани<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; H.r.Gholizade@gmail.com<sup>✉</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-8223-4454>

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия; e.krasnova@oilmsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6699-0770>

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; A.Korzun@mail.ru

<sup>4</sup> Технический Университет имени Амиркабира, Тегеран, Иран; Rabbani@aut.ac.ir, <https://orcid.org/0000-0002-5447-3909>

**Аннотация.** Термохимическое восстановление сульфатов (ТСР) является одним из механизмов происхождения сероводорода в коллекторе. В последние годы были разработаны новые подходы к гидрогеохимическому моделированию процесса ТСР в углеводородных резервуарах. Эти модели были разработаны для понимания основных гидрогеохимических механизмов образования сероводорода и его контролирующих факторов. В настоящей работе на примере месторождения Шануль на юго-западе Ирана было проведено моделирование процесса ТСР в пермских — нижнетриасовых отложениях. В данном исследовании была использована одномерная диффузионная модель массопереноса (Phreeqc), основанная на равновесных реакциях взаимодействия газ-вода-порода и кинетических реакциях восстановления сульфатов и метаногенеза. Результаты моделирования показали, что на скорость протекания ТСР и объем H<sub>2</sub>S влияют в большей степени три фактора: минеральный состав вмещающей породы-коллектора, перепад давления резервуара и pH пластовой воды. Главную роль в интенсивности образования сероводорода в пласте играет минеральный состав. Присутствие железосодержащих минералов может резко снизить уровень сероводорода. Результаты моделирования показывают, что присутствие 5% железосодержащих минералов полностью удаляет из системы сероводород за 20 лет. Более того, было отмечено, что изменение пластового давления при добыче или закачки воды также значительно влияет на содержание сероводорода в пласте. Падение давления до пятидесяти процентов (с 600 до 300 атм.) от начального пластового давления увеличивает содержание H<sub>2</sub>S более чем в десять раз (с  $4 \times 10^{-4}$  до  $4 \times 10^{-3}$  моль/кг (H<sub>2</sub>O)). Кроме того, было показано, что изменение pH водного раствора существенно изменяет скорость ТСР. Скорость образования сероводорода увеличивается в более кислой среде. По результатам моделирования снижение pH воды на 20% (с 6,5 до 5,7) приведет к увеличению концентрации H<sub>2</sub>S с  $8 \times 10^{-4}$  до  $16 \times 10^{-4}$  моль/кг (H<sub>2</sub>O).

**Ключевые слова:** газоконденсатное месторождение, сероводород, термохимическая сульфат-редукция, гидрогеохимическое моделирование, Шануль, юго-запад Ирана, Phreeqc

**Для цитирования:** Голизаде Х., Краснова Е.А., Корзун А.В., Раббани Х. Гидрогеохимическое моделирование образования сероводорода в карбонатном коллекторе на примере месторождения Шануль, юго-запад Ирана // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2024. № 6. С. 163–172.

## HYDROGEOCHEMICAL MODELING OF HYDROGEN SULFIDE FORMATION IN A CARBONATE RESERVOIR: A CASE STUDY OF THE SHANUL FIELD, SOUTHWEST IRAN

Hamidreza Gholizadeh<sup>1✉</sup>, Elizaveta A. Krasnova<sup>2</sup>, Anna V. Korzun<sup>3</sup>,  
Ahmadreza Rabbani<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; H.r.Gholizade@gmail.com<sup>✉</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-8223-4454>

<sup>2</sup> Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; E.krasnova@oilmsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6699-0770>

<sup>3</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; A.Korzun@mail.ru

<sup>4</sup> Amirkabir University of Technology, Faculty of Petroleum Engineering, Tehran, Iran; Rabbani@aut.ac.ir, <https://orcid.org/0000-0002-5447-3909>

**Abstract.** Thermochemical sulfate reduction (TSR) is one of the mechanisms responsible for the generation of hydrogen sulfide in a reservoir. Recently, novel hydrogeochemical modeling approaches are developed to unravel TSR in hydrocarbon reservoirs. These modeling were developed in order to comprehend the basic hydrogeochem-

ical mechanisms for H<sub>2</sub>S production and its controlling factors. In this paper, the modeling of the TSR process in Permian-Lower Triassic deposits was carried out using the example of the Shanul gas field in southwestern Iran. The one-dimensional diffusive mass transport model used in this study (Phreeqc) is based on equilibrium reactions for gas-water-rock interactions and kinetic reactions for sulfate reduction and methanogenesis. The simulation results show that the intensity of the TSR reaction and the volume of driven H<sub>2</sub>S are influenced to a large extent by three factors: the mineral composition of the host reservoir rock, the pressure drop of the reservoir, and the pH of the formation water. The results highlight that, the mineral composition of the host rocks alters the intensity of TSR process. The presence of iron containing minerals may significantly inhibit the H<sub>2</sub>S production. Modeling results show that the presence of 5% iron-containing minerals could completely remove hydrogen sulfide from the system within 20 years. Moreover, it has been observed that the change in reservoir pressure after production or injection also significantly affects the content of hydrogen sulfide in the reservoir. A pressure drop up to fifty percent (from 600 to 300 atm) of the initial reservoir pressure increases the H<sub>2</sub>S content by more than ten times (from 4×10<sup>-4</sup> to 4×10<sup>-3</sup> mol/kg (H<sub>2</sub>O)). In addition, it has been shown that changing the pH of an aqueous solution significantly changes the rate of TSR reaction. According to the simulation results a 20% decrease in water pH (From 6.5 to 5.7) will lead to an increase in H<sub>2</sub>S concentration from 8×10<sup>-4</sup> to 16×10<sup>-4</sup> mol/kg (H<sub>2</sub>O).

**Keywords:** gas condensate field, hydrogen sulfide, thermochemical sulfate reduction, hydrogeochemical modelling, Shanul, south-west Iran, Phreeqc

**For citation:** Gholizadeh H., Krasnova E.A., Korzun A.V., Rabbani A. Hydrogeochemical Modeling of Hydrogen Sulfide Formation in a Carbonate Reservoir: A Case Study of the Shanul Field, Southwest Iran. *Moscow University Geol. Bull.* 2024; 6: 163–172. (In Russ.).

**Введение.** Сероводород (H<sub>2</sub>S) является нежелательным компонентом природного газа, который может отрицательно влиять на его свойства и привести к коррозии технологического оборудования. Согласно [Orr, 1990; Machel, 2001], основными механизмами формирования сероводорода в резервуаре определены: 1) деятельность сульфатредуцирующие бактерии (БСР), 2) процесс термохимической сульфат-редукции (ТСР), и 3) термическое разложение органических веществ [Анисимов, 1978; Амурский и др., 1984; Machel, 2001]. Среди указанных механизмов в основном ТСР приводит к высокой концентрации сероводорода, где процесс закисления происходит в результате реакции углеводородных компонентов с сульфатсодержащими минералами в пласте при температуре выше 110 °С [Orr, 1990; Worden, Smalley, 1997; Дахнова, 1999; Machel, 2001]. Органические компоненты, полученные из нефти или газа (к примеру, водные n-алканы), действуют как доноры электронов для ТСР и реагируют с буферными кислотами, окислительно-восстановительными минералами и йонами сульфата в поровых пространствах, где после восстановления сульфата переходят в сероводород [Bildstein, et al., 2001; Fu, et al., 2016; Basafa, Hawboldt, 2018].

Газоконденсатные месторождения на юго-западе Ирана являются примерами месторождений с сернистыми углеводородами, где сероводород образуется за счет ТСР [Bordenave, 2008; Голизаде, 2022].

Концентрации сероводорода, наблюдаемые в изучаемых месторождениях, колебались от 5 до 40 ppm с 2011 до 2017 г., что считается сравнительно низким значением для сероводорода, генерированного в ходе ТСР, однако показатели резко возросли в последние годы до 1000 ppm [Kalantariasl, et al., 2022]. В этой статье основное внимание уделяется газовому месторождению Шануль, которое в начале плана разработки было классифицировано как мало-сернистое месторождение, но за счет неожиданного

роста содержания сероводорода возникли критические проблемы в секторе переработки и транспортировки. Чтобы минимизировать эффект привноса H<sub>2</sub>S необходимо выявить и оценить ответственные за его увеличение факторы, как геологические, так и технические. Согласно [Machel, 2001, Ellis, et al., 2006, Amrani, et al., 2008], интенсивность термохимической реакции сульфат-редукции контролируется следующими физическими факторами: pH воды, пластовая температура, пластовое давление, соленость пластовой воды и минеральный состав пород-коллекторов.

Учитывая незначительные изменения пластовой температуры при эксплуатации месторождения, для оценки влияния физических факторов авторы попытались смоделировать изменения концентрации сероводорода при изменении pH воды, давления и изменение содержания железосодержащих минералов в породах-коллекторах. Моделирование основано на использовании метода реактивного переноса в одномерном потоке (1D) и уравнения непрерывности. Скорость реакции каждой реактивной частицы используется для оценки влияния факторов, контролирующих концентрацию H<sub>2</sub>S и степень протекания процесса ТСР. Чтобы приблизить полученные результаты моделирования к фактическим условиям и повышения их точности в качестве исходных данных использовались результаты водно-химического и рентгеноструктурного анализа пород, полученные из одной скважины месторождения Шануль.

**Геологическое положение объекта.** В пределах бассейна Загрос (рис. 1) прибрежного Фарса на юго-западе Ирана расположены основные гигантские месторождения нефти и газа, на долю которых приходится до 90% от общих запасов углеводородов страны. Месторождение Шануль обеспечивает основной объем добычи газа наряду с месторождением Южный Парс и другими.

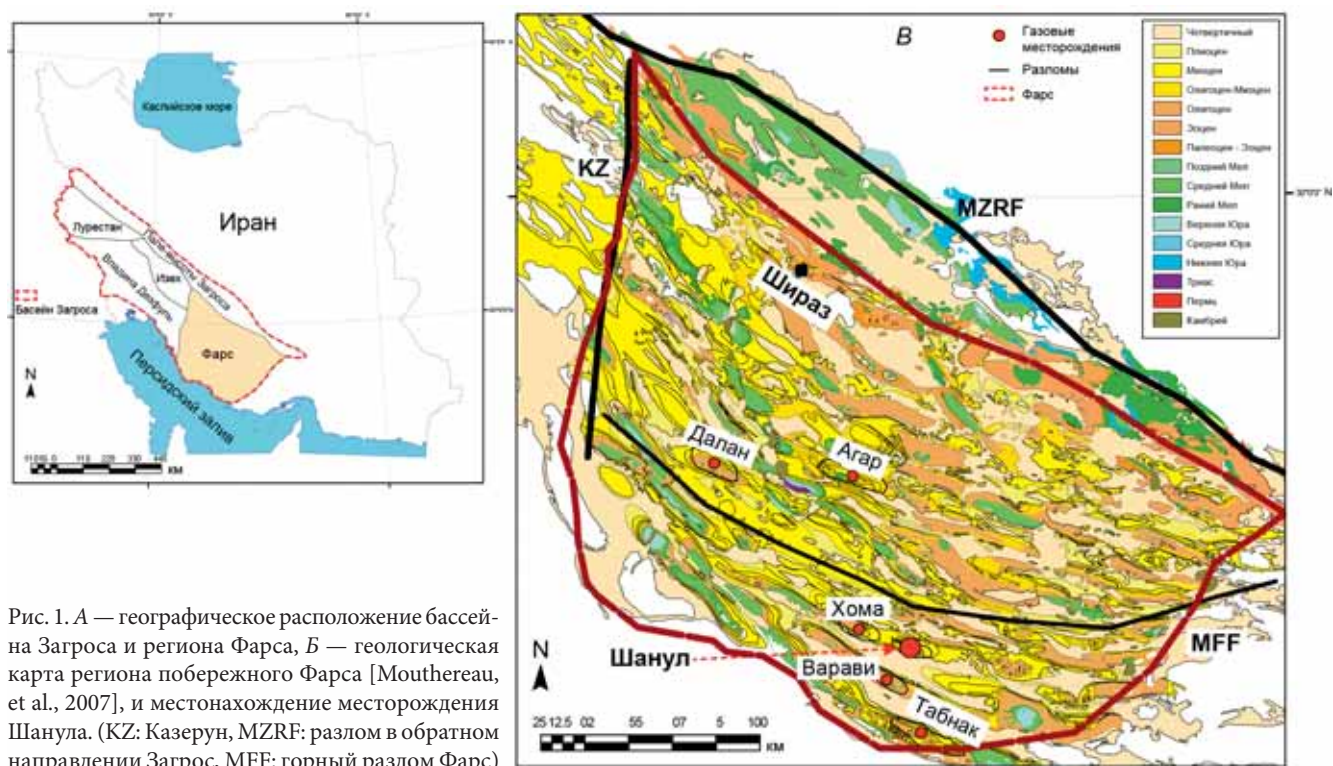


Рис. 1. А — географическое расположение бассейна Загроса и региона Фарса, Б — геологическая карта региона побережья Фарса [Mouthereau, et al., 2007], и местонахождение месторождения Шанула. (KZ: Казерун, MZRF: разлом в обратном направлении Загрос, MFF: горный разлом Фарса)

Этот регион отличается сложным геологическим строением и наличием мощных толщ осадочных горных пород от докембрия до современного возраста. Основная газовая залежь связана с пермскими — нижнетриасовыми отложениями свит Канган и Далан (рис. 2), залегающими здесь на глубине 3295–3595 м, которые представлены преимущественно оолитовыми, глинистыми известняками и доломитами [Kopert, et al., 2001]. Подобные карбонатные толщи представлены в Хуфф в Саудовской Аравии, мощность которых увеличивается по мере продвижения от Аравийского полуострова к горному хребту Загрос [Kashfi, 2001].

Основной нефтематеринской породой палеозойской системы в бассейне Загроса в Иране является свита Сарчахан, относящаяся к силурийскому периоду [Saber, Rabbani, 2015; Bordenave, 2008]. Результаты реконструкций истории залегания показали, что свита Сарчахан вошла в зону «нефтяного окна» в среднее юрское время, а генерация газообразных углеводородов началась еще в середине мела [Ashrafi, et al., 2020]. В работе [Bordenave, 2008] было сделано предположение, что образование крупных газовых залежей в пермских и нижнетриасовыми отложениях центральной части Персидского залива и Фарса, скорее всего, связано с латеральной миграцией углеводородов, источником которых являлись материнские породы силурийских отложений свиты Сарчахан.

Свита Далан, расположенная с несогласием на Фараганской свите подразделяется на три яруса: Нижний и Верхний Далан, представленные карбонатными отложениями и пачку Нар, богатую ангидритами. Состоящая из ангидритовых слоев,

пачка Нар разделяет даланскую свиту на нижнюю и верхнюю часть. В целом эти слои интерпретируются как отложения в полузамкнутых гипер-соленых впадинах в период относительного падения уровня моря [Rafiee, et al., 2015]. Верхний Далан сложен доломитами и известняками с маломощными прослоями ангидрита (до 11 м). Другой основной пласт-коллектор, названный в иранской номенклатуре — Канган, согласно залегает на позднепермских пластах верхней части Далана. Составной частью этой свиты являются известняки и доломиты, ангидритовые доломиты, доломиты и известняки (снизу вверх: K5-K1). Канганская свита завершается формацией Даштак (сланец в основании), являющейся эффективной покрывкой, в основном сложенной эвапоритовыми и доломитовыми породами [Motiei, 1995].

В рамках данной работы были изучены образцы доломитовых и известняковых пород свит Далана и Кангана. Кроме того, были проанализированы богатые ангидритом образцы пачки Нар, которые могут выступать донором сероводородного газа на месторождении Шануль, и образцы сланцев Кангана, богатые ионами железа в качестве основного поглотителя H<sub>2</sub>S.

**Материалы и процесс моделирования.** Интенсивность термохимической реакции восстановления сульфата контролируется несколькими физическими факторами, такими как pH, пластовая температура, пластовое давление, солёность пластовой воды и минеральный состав пород коллектора [Machel, 2001; Ellis, et al., 2006; Amrani, et al., 2008]. До настоящего времени, реализовано несколько программ исключительно для моделирования химических реакций в пористой среде [Coombe, et al., 2004; Haghshenas,

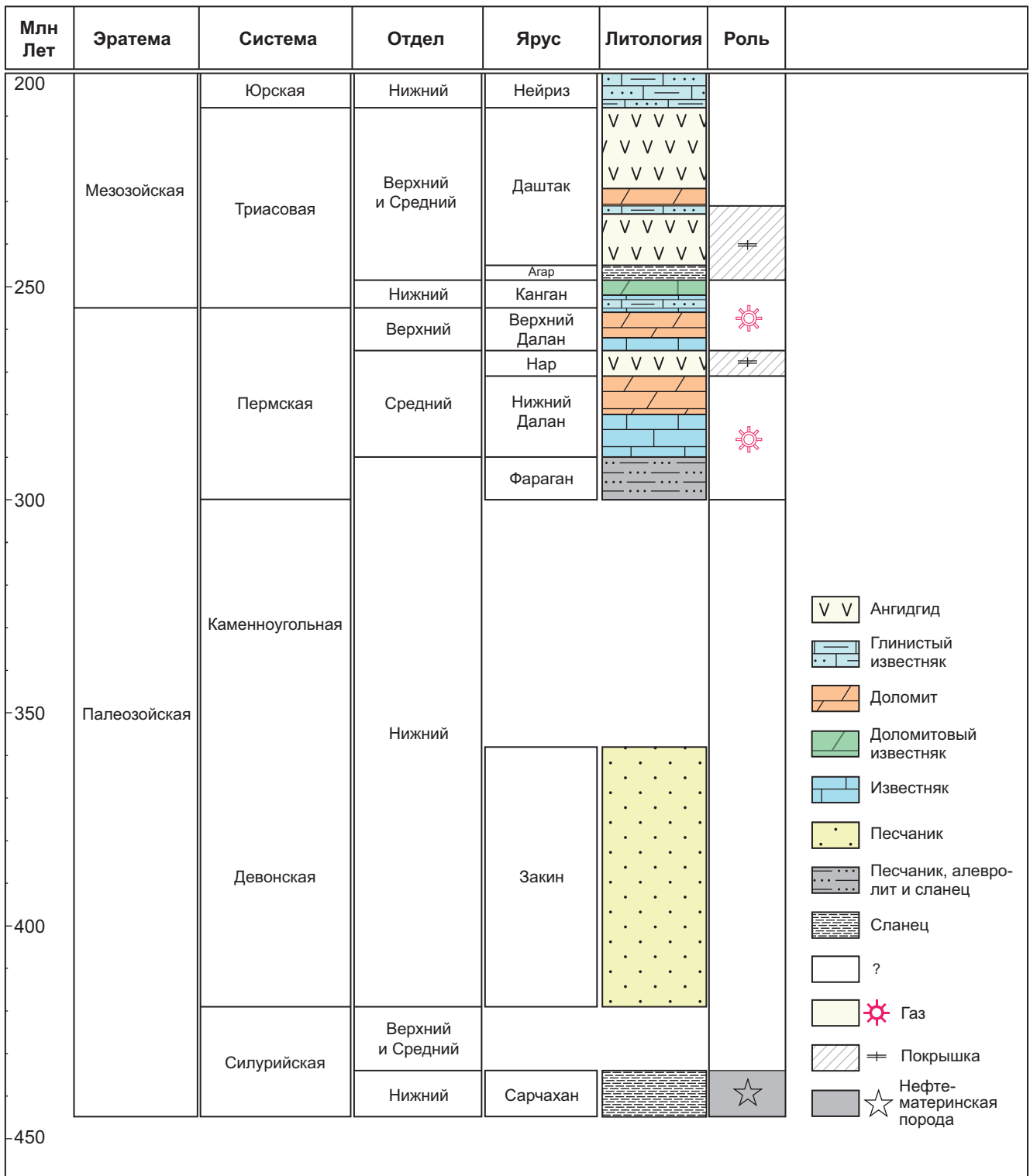


Рис. 2. Сводная стратиграфическая колонка региона побережного Фарса с указанием зоны газоносности [Bordenave, 2008]

et al., 2012; Cheng, et al., 2016], однако не все из них способны точно моделировать процесс закисления коллектора из-за отсутствия обширной базы данных химических реакций. Геохимическое моделирование сложных реакций привлекает огромное внимание в последние годы [Dang, et al., 2013; Sharma, Mohanty, 2018; Sprocati, et al., 2019]. В данной работе использовалась PHREEQC3 с целью рассчитать и смоделировать влияние некоторых из вышеуказанных

факторов на изменение содержания  $H_2S$  в пласте. Для выполнения работы был использован метод реактивного переноса в одномерном потоке (1D) на основе уравнения непрерывности и скорости реакции каждой реактивной частицы для оценки факторов, контролирующих концентрацию  $H_2S$  и степень протекания процесса TCP [Appelo, Postma, 2005]. Цель работы заключается в определении степени влияния железосодержащих минералов, перепадов давления

Покрывающая порода (Ангидрит)		$\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+}$	↕
Карбонатный коллектор	Газовая часть	$\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+}$ $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 5\text{H}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq}) + 8\text{H}^+$ $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^- \rightarrow \text{FeS}_2 + 2\text{H}^+$	
		Водная часть	$\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{aq})$ $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+}$

Рис. 3. Процесс термохимической сульфат-редукции [Fu, et al., 2016; Hemme, Van Berk, 2018]

в пласте и рН воды на концентрацию сероводорода на примере месторождения Шануля на юго-западе Ирана, где в последние годы наблюдается постоянный рост концентрации  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Вода в процессе ТСР.** Свободная вода и водные пленки в поровых средах являются растворителями для химических веществ и обеспечивают водную матрицу для всех химических реакций, в том числе для ТСР. Поэтому объем доступной воды может оказывать сильное влияние на скорость процесса закисления резервуара [Zhu, et al., 2007; Fu, et al., 2016]. Помимо важной роли воды в протекании реакции восстановления сульфатов, она так же может быть продуктом реакции ТСР [Worden, et al., 1996; Machel, 2001]. Таким образом, вода является одной из предпосылок для непрерывной и долгосрочной реакции ТСР, поскольку все химические реакции протекают между водными компонентами, а химический состав воды определяет процентное содержание серы в сероводороде после растворения ангидрита и пропорции растворения в поровой воде при определенных температурах и давлениях [Fu, et al., 2016]. Изменения концентрации  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ , n-алкана<sub>(aq)</sub>,  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$  и промежуточных соединений серы (аллотропы серы) показывают с какой скоростью сероводород образуется в пласте [Peters, et al., 2013]. Таким образом, в данной модели рассматривается образование или потребление воды с учетом всех потенциальных реакций, основанных на термодинамике химического равновесия.

**Состав газа в модели.** Процесс термохимического восстановления сульфатов может протекать с разными углеводородными компонентами и с разными кинетическими скоростями. В данном исследовании метан был выбран в качестве основного углеводорода-донора электронов, так как его содержание преобладает на изучаемом месторождении (до 95% от всей газовой смеси). Рассматривается миграция метана ( $\text{CH}_4$ ) в толще, сложенной в основном минералами кальцита и ангидрита. Предполагается, что метан постоянно поступает в пласт, где происходит его диффузионный перенос в пласте и абиогенная

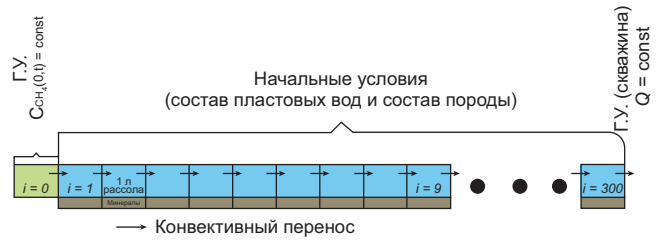


Рис. 4. Схематическое представление модели миграции к скважине

реакция между сульфатом ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) и метаном (сульфат-редукция) с одновременным осаждением и растворением минералов породы пласта.

**Параметры моделирования.** Кинетически контролируемое восстановление сульфатов водным раствором метана запускает дальнейшие гидрогеохимические реакции (рис. 3) для установления термодинамически определенного состояния химического равновесия [Helgeson, et al., 1993; Seewald, 2003].

Модель рассматривает одномерную миграцию в однородном пласте в радиальных координатах с учетом конвективного массопереноса. На правой границе модели задано условие постоянного расхода (скважина), на левой границе модели условие постоянной концентрации метана и остальных компонентов гидрогеохимической системы. В качестве начального условия рассматривается состав пластовых вод и минеральный состав пород пласта. Входные данные представляют собой результаты анализа химического состава воды и рентгеновской дифракции горных пород (XRD), полученных из одной скважины месторождения Шануля. На рис. 4 показана схематизация модели миграции флюида в пласте в сторону добывающей скважины. Модель состоит из 300 ячеек в форме полого цилиндра, которые воспроизводят расстояние от газоводного контакта до забоя скважины в 300 м. Объем каждой ячейки  $1 \text{ м}^3$ , радиус ячейки уменьшается от скважины к противоположной части модели, чтобы оптимизировать выбор пространственной сетки и добиться точных коэффициентов диффузии за минимально возможное время обработки [Standen, Petersen, 2018].

Температура во всех ячейках соответствует средней температуре пласта  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для расчета внешнего и внутреннего радиусов ячеек, а также временного шага использовалось раскрытие трещины  $0,00005 \text{ м}$  и расход в трещину  $6,01 \times 10^{-2} \text{ м}^3/\text{сут}$ . Проводимость трещины с такими параметрами равна  $0,03 \text{ м}^2/\text{сут}$ . Общая проводимость пласта  $0,5 \text{ м}^2/\text{сут}$ , общий расход воды из скважины  $1 \text{ м}^3/\text{сут}$ ; диффузия в слабопроницаемые блоки и в трещину не учитывалась.

В качестве пластового рассола использовался состав воды, полученной из скважины изучаемого месторождения, пересчитанный к килограмму растворителя (воды) и приведенный к электронею-

Таблица 1

Состав пластовых вод и составы использованные для граничных и начальных условий задачи

Элемент	Химический состав воды, моль/кг <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	Начальные условия, моль/кг <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	Граничное условие, моль/кг <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
B	$2,72 \cdot 10^{-2}$	$2,72 \cdot 10^{-2}$	$2,72 \cdot 10^{-2}$
Br	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$1,97 \cdot 10^{-2}$
C <sup>+4</sup>	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$2,14 \cdot 10^{-3}$	$2,14 \cdot 10^{-3}$
Ca	$4,61 \cdot 10^{-1}$	$4,61 \cdot 10^{-1}$	$4,61 \cdot 10^{-1}$
Cl	5,34	5,34	5,34
K	$1,68 \cdot 10^{-1}$	$1,68 \cdot 10^{-1}$	$1,68 \cdot 10^{-1}$
Mg	$1,55 \cdot 10^{-1}$	$1,55 \cdot 10^{-1}$	$1,55 \cdot 10^{-1}$
Na	3,94	3,94	3,94
S <sup>+6</sup>	$4,68 \cdot 10^{-3}$	$3,99 \cdot 10^{-3}$	$3,99 \cdot 10^{-3}$
Sr	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$
CH <sub>4</sub>	0	0	$2,3 \cdot 10^{-1}$
H <sub>2</sub> S	0	0	0

тральности корректировкой концентрации иона хлора (табл. 1).

Для использования данного состава в качестве начальных и граничных условий миграционной задачи проведена проверка его равновесия с породообразующими минералами. В условиях высокой минерализации для расчета активностей компонентов используется модель Питцера [Appelo, Postma, 2005]. Равновесные фазы, уравнения действующих масс и константы равновесия, использованные в модели, приведены в табл. 2.

В данной работе учитывается усредненный минеральный состав пород изучаемого месторождения, полученный по результатам XRD. В табл. 3 приведены минералогические составы, используемые для определения вмещающих пород изучаемых коллекторов.

Для упрощения процедуры моделирования в предлагаемом подходе реактивного переноса были приняты следующие допущения, которые могут не отражать фактическое содержание сероводорода в газе, однако помогают выявить ключевые факторы, определяющие скорость реакции ТСР:

- вода несжимаема,
- вязкость воды не меняется,
- капиллярное давление равно нулю,
- пористая среда однородна [Fu, et al., 2016].

*Диффузия метана и скорость реакции.* Эффективный коэффициент диффузии в пористой среде ( $D_{eff}$ ) может быть описан следующей моделью [Grathwohl, 1998]:

$$D_{eff} = D_{aq} \times n_m, \quad (1)$$

где  $D_{aq}$  — коэффициент диффузии вещества в воде, а  $m$  — показатель степени, который зависит от пористости структуры породы. В данной работе будет использоваться рекомендованное значение  $m = 2,2$ .

Таблица 2

Равновесные фазы, массовые реакции и константы равновесия (log K, при 25°C и 1 бар)

Равновесные фазы	Реакция	log K
Ангидрит	$\text{CaSO}_4 + \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-4,362
Сидерит	$\text{FeCO}_3 = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3$	-10,89
Пирит	$\text{FeS}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^-$	-18,47
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^-$	-17,08
Кальцит	$\text{CaCO}_3 = \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+}$	-8,406
CH <sub>4</sub> (г)	$\text{CH}_4 = \text{CH}_4$	-2,85
H <sub>2</sub> S (г)	$\text{H}_2\text{S} = \text{H}^+ + \text{HS}^+$	-7,97
Сера	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}$	4,88

Примечания. Данные взяты из Pitzer.dat, за исключением CH<sub>4</sub> (г) и H<sub>2</sub>S (г), которые взяты из Inl.dat [Parkhurst, Appelo, 2013].

Таблица 3

Минералогический состав изученных пород

Минералы	Кальцит	Доломит	Ангидрит	Пирит
Известняк	85	15	–	–
Известь	60	–	40	–
Железосодержащие минералы	80	10	5	5
Ангидрит	–	20	80	–

У разных веществ разные коэффициенты диффузии в воде и строгое решение требует это учитывать, но решение задачи многокомпонентной диффузии требует заметно больше компьютерного времени. Так как основным подвижным компонентом в принятой системе является метан, то для первого приближения использовался коэффициент диффузии метана в хлоридно-натриевом рассоле для пластовых условий. В работе использовались пластовые условия и химический состав для одной скважины в районе исследования, а именно температура 97°C и давление 224 атм. Согласно [Chen, et al., 2018] коэффициент диффузии метана при высоких давлениях может быть определен по следующей зависимости:

$$\ln(D_{aq} \times 10^5) = A/T + B, \quad (2)$$

где  $A$  и  $B$  — эмпирические коэффициенты, а  $T$  — температура, К,  $D_{aq}$  в данном случае определяется в  $\text{см}^2\text{с}^{-1}$ . Для хлоридно-натриевого рассола авторы определили  $A$  и  $B$  как 670 и 5,98 соответственно. При температуре 97°C (370,15 К) коэффициент диффузии метана в воде равен  $4,34 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ . Тогда, согласно выражению (1), эффективный коэффициент диффузии метана в пористой среде пласта равен  $5,9610^{-12}$ .

В присутствии CH<sub>4</sub> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> задана необратимая кинетическая реакция сульфат-редукции:



Данная окислительно-восстановительная реакция может протекать как с помощью бактерий, так

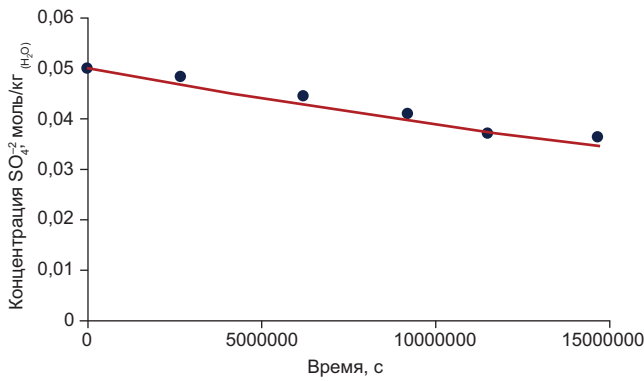


Рис. 5. Зависимость концентраций продуктов и реагентов реакции сульфат-редукции метана от времени для температуры 80 °С для определения константы скорости реакции сульфат-редукции метаном. Точки — данные лабораторного эксперимента [Adams, et al., 2013], линия — расчетная кривая с подобранной константой

и без, в зависимости от возможности функционирования сульфатредуцирующих бактерий в пластовых условиях. Если реакция abiогенная, то ее скорость значительно снижается.

Скорость данной реакции рассчитывалась как скорость реакции 1-го порядка:

$$R_{SF} = C_{SO_4} \cdot k_{SF} \tag{4}$$

где  $R_{SF}$  — это скорость реакции, мольс<sup>-1</sup>л<sup>-1</sup>,  $C_{SO_4}$  — моляльность сульфат-иона,  $k_{SF}$  — константа скорости реакции, равная 4 с<sup>-1</sup>. Данный параметр может быть определен в лаборатории, но лабораторно определенный параметр неизбежно будет отличаться от пластового.

Начальный параметр был определен по результатам работы [Adams, et al., 2013]. В данной работе измерена зависимость концентраций продуктов и реагентов реакции сульфат-редукции метаном от времени для температуры 80 °С. Используя данную зависимость можно подобрать  $k_{SF}$ , подгоняя интегрированную форму уравнения (4) к реальным данным (рис. 5).

В качестве начального параметра определена константа скорости реакции (3) первого порядка  $2,50 \times 10^{-8}$  с<sup>-1</sup>. С одной стороны, при пластовой температуре, которая больше лабораторной, скорость реакции может увеличиться, с другой стороны, при переходе к абиотическому характеру реакции, который вполне возможен около температуры 100 °С скорость реакции должна заметно упасть. При первичных расчетах оказалось, что концентрация сероводорода H<sub>2</sub>S достигает высоких значений очень быстро и для дальнейших расчетов было принято решение использовать константу на порядок меньше ( $2,50 \cdot 10^{-9}$  с<sup>-1</sup>).

**Результаты и обсуждение.** При моделировании рассматривались 3 сценария (табл. 4). В первом сценарии не учитывается перепад давления от пласта к скважине и в составе пород отсутствует источник восстановленного сидерита железа (FeCO<sub>3</sub>). Второй

Таблица 4

Сценарии моделирования

Сценарий	Минеральный состав пород	Давление, атмосферное
1	Кальцит, Ангидрит	600
2	Кальцит, Ангидрит	600–300
3	Кальцит, Ангидрит, Сидерит	600–300

сценарий предполагает учет перепада давления при переходе от пласта к скважине. Третий сценарий вместе с учетом перепада давления из пласта к скважине предполагает наличие в породе сидерита.

Данные условия учитывались для определения интенсивности ТСР относительно падения пластового давления в процессе добычи и присутствия железа в минеральном составе породы.

Для второго и третьего сценариев рассматривался перепад давления от 600 до 300 атм. Так как перепад давления экстремально высокий и при более-менее реальных значениях параметров пласта и расхода невозможен, соответственно рассчитать реалистичную логарифмическую кривую перепада тоже невозможно. Поэтому перепад напора задавался линейным изменением от 1 ячейки (пластовое давление) до 300 ячейки (давление в скважине). Давление  $P_i$  в каждой ячейке  $I$  рассчитывается как

$$P_i = 300 + (i - 1)/(N - 1) \cdot (600 - 300),$$

где  $N$  — общее количество ячеек. Расчетное время составляет 19,6 лет, что является средним временем добычи газа под естественным давлением.

Рис. 6, а иллюстрирует динамику образования H<sub>2</sub>S в течение 19,6 лет разработки месторождения. Предполагается, что с момента начала разработки месторождения концентрация сероводорода будет возрастать, а затем из-за снижения скорости растворения ангидрита и доступных сульфат-ионов процесс ТСР замедляется и скорость образования сероводорода падает. Уменьшение концентрации сульфат-иона происходит в результате образования карбонатной пленки на краю ангидрита, блокирующей его связь с водой [Worden, Smalley, 1997].

На рис. 6, б показан расчет добычи сероводорода через 19,6 лет после начала добычи, когда происходит падение давления до 50% от начального пластового давления из-за интенсивной добычи. Видно, что уровень образующегося сероводорода увеличится примерно в 10 раз по сравнению с первым сценарием. Это может быть связано с выделением растворенного сероводорода из пластовой воды в добываемый газ.

В последнем сценарии рассчитывалось влияние сидерита как донора ионов Fe<sub>(III)</sub>. На рис. 6, в показано, что в присутствии сидерита уровень H<sub>2</sub>S в скважине приближается к нулю, так как ионы сульфата преобразуются либо в пирит, либо в накопление элементарной твердой серы вокруг ствола скважины.

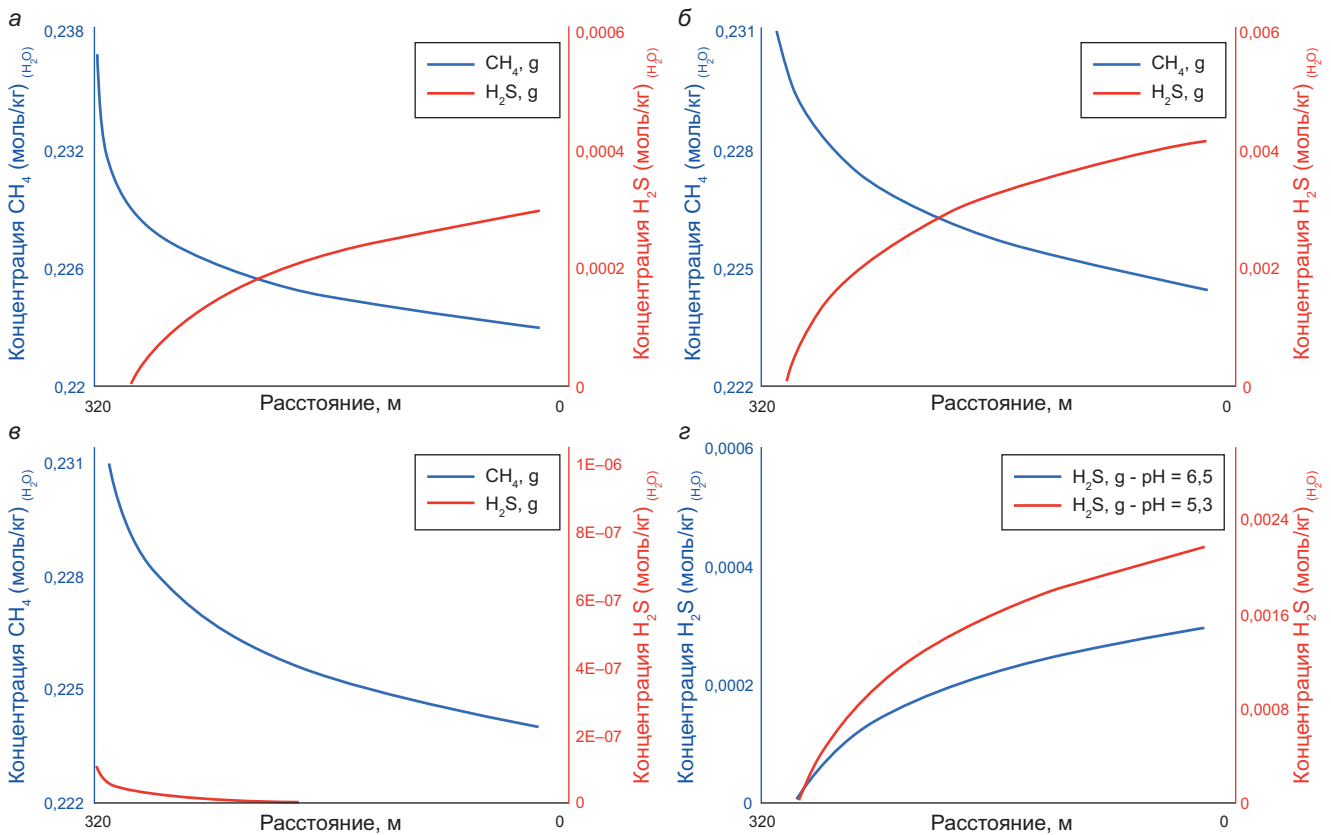


Рис. 6. а — схематическое представление модели миграции  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CH}_4$  к забою скважины после 19,6 лет модельного времени в сценарии 1; б — сценарии 2 при перепаде давления сильного сидеритового эффекта нет; в — сценария 3 с перепадом давления и эффектом сидерита; г — эффект изменение pH на концентрации сероводорода в скважине

В дополнение к вышеупомянутым критериям также было смоделировано влияние pH на поведение компонентов. Предыдущие исследования по термохимическому восстановлению сульфатов показали зависимость скорости закисания пласта от pH воды пласта [Zhang, et al., 2008; Tan, et al., 2021]. Рис. 6, г демонстрирует, что pH обратно пропорционально объему генерируемого сероводорода. По результатам моделирования, изменение pH горизонта с ~5 до 6,5 может привести к сокращению концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  почти к половине от общего объема. Это связано с тем, что концентрация йона бисульфата ( $\text{HSO}_4^-$ ), как основного окислителя процесса ТСР, при более высоком уровне pH в воде уменьшается, в результате чего энергия активации реакции сульфат-редукции увеличивается и замедляется скорость образования  $\text{H}_2\text{S}$  [He, et al., 2014].

**Заключение.** В данной работе для моделирования геохимических реакций в процессе термохимической сульфат-редукции на примере месторождения Шануль (юго-запад Ирана) использовалась одномерная диффузионная модель массопереноса ПО Phreeqc. Рассматривалась 3 сценария влияния на скорость протекания ТСР: с учетом железосодержащих минералов, пластового давления и pH воды. Для оценки влияния указанных факторов применялась относительная концентрация образующегося сероводорода после каждого сценария.

Результаты моделирования показали, что наиболее важную роль в образовании сероводорода играет минеральный состав коллектора. Интенсивность образования сероводорода на этом месторождении в значительной степени контролируется долей минералов железистого карбоната в свитах Далана и Кангана. В дополнение к минеральному составу было оценено влияние перепада пластового давления, где в присутствии железосодержащего минерала не изменяется содержание сероводорода, а в отсутствие железосодержащих минералов — может увеличиться в 10 раз. Однако, следует отметить, что в модели учитывалось снижение пластового давления до 50% от начального, что представляется маловероятным на ранних стадиях разработки месторождения.

Дополнительно был проведен расчет для оценки потенциального влияния изменения pH на скорость образования сероводорода. Было замечено, что увеличение pH может снизить скорость реакции восстановления сульфата и, соответственно, уменьшить объем образующегося сероводорода. Теоретически увеличение pH на 20% может снизить содержание сероводорода до 50%.

На основе анализа геологических данных изучаемого региона и полученных результатов моделирования наиболее благоприятным сценарием для контроля образования сероводорода может являться использование железных буровых трубопроводов или поддержание стабильного пластового давления

во время добычи, а также использование буферов для контроля щелочности пласта.

**Благодарности.** Авторы выражают искреннюю благодарность редакторам и рецензентам журнала

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Амурский Г.И., Кулибакина И.Б., Соловьев Н.Н. Вертикальная зональность в образовании и аккумуляции сероводорода // Геология нефти и газа. 1984. Т. 1. С. 47–51.

Анисимов Л.А. Условия абиогенного восстановления сульфатов в нефтегазоносных бассейнах // Геохимия. 1978. Т. 11. С. 1692–1702.

Голizada X. Происхождение и механизм появления сероводорода на примере одного газового месторождения палео-высоты Прибрежного Фарса, Иран // Вестник евразийской науки. 2022. Т. 14(2). С. 9–16.

Дахнова М.В. Геохимия серы в связи с проблемой нефтегазоносности. М.: Всероссийский научно-исследовательский геологический нефтяной институт (ВНИГНИ), 1999.

Adams M.M., Hoarfrost A.L., Bose A., et al. Anaerobic oxidation of short-chain alkanes in hydrothermal sediments: potential influences on sulfur cycling and microbial diversity // Frontiers in microbiology. 2013. Vol. 4(14).

Amrani A., Zhang T., Ma Q., et al. The role of labile sulfur compounds in thermochemical sulfate reduction // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2008. Vol. 72. P. 2960–2972.

Appelo C.A., Postma D. Geochemistry, Groundwater and Pollution. 2005. Second Edition. Taylor & Francis. s.l.: 6000 Broken Sound Parkway, NW, (Suite 300), Boca Raton, FL 33487, USA.

Ashrafi T., Saberi M.H., ZareNezhad B. 1D and 2D basin modeling, in evaluating the hydrocarbon generation-migration-accumulation potential, at coastal Fars Area, Southern Iran // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2020. Vol. 195(107594).

Basafa M., Hawboldt K. Reservoir souring: sulfur chemistry in offshore oil and gas reservoir fluids // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. 2018.

Bildstein O., Worden R.H., Brosse E. Assessment of anhydrite dissolution as the rate limiting step during thermochemical sulfate reduction // Chemical Geology. 2001. Vol. 176. P. 173–189.

Bordenave 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. 2008. Vol. 31. P. 3–42.

Chen Y.A., Chu C.K., Chen Y.P., et al. Measurements of diffusion coefficient of methane in water/brine under high pressure // Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences. 2018. Vol. 29(5). P. 577–587.

Cheng Y., Hubbard C.G., Li L., et al. Reactive Transport Model of Sulfur Cycling as Impacted by Perchlorate and Nitrate Treatments // Environ. Sci. Technol. 2016. Vol. 50. P. 7010–7018.

Coombe D., Hubert C., Voordou G. Mechanistic Modeling of H<sub>2</sub>S Souring Treatments by Application of Nitrate or Nitrite. Canadian International Petroleum Conference, June 2004. Issue PETSOC-2004-292.

Dang C.T., Nghiem L.X., Chen Z., Nguyen Q.P. Modeling Low Salinity Waterflooding: Ion Exchange, Geochemistry and Wettability Alteration // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 2013. Issue SPE-166447-MS.

и глубоко признательны за ценные замечания к ее содержанию. Авторы также благодарны Е.В. Кортунову за помощь и консультации в рамках построения гидрогеохимических моделей.

Ellis G.S., Zhang T., Ma Q., Tang Y. Empirical and theoretical evidence for the role of MgSO<sub>4</sub> contact ion-pairs in thermochemical sulfate reduction // AGU Fall Meeting Abstracts. 2006. Vol. V11C-0596.

Fu Y., Van Berk W., Martin Schulz H. Hydrogen sulfide formation, fate, and behavior in anhydrite-sealed carbonate gas reservoirs: A three-dimensional reactive mass transport modeling approach // AAPG Bulletin. 2016. Vol. 100(5). P. 843–865.

Grathwohl P. Diffusion in Natural Porous Media Contaminant Transport, Sorption/Desorption and Dissolution Kinetics. s.l. N.Y.: Springer New York, 1998.

Haghshenas M., Sepehrnoori K., Bryant S.L., Farhadnia M.A. Modeling and Simulation of Nitrate Injection for Reservoir Souring Remediation // SPE Journals. 2012. Vol. 17(3). P. 817–827.

He K., Zhang S., Mi J., Hu G. The speciation of aqueous sulfate and its implication on the initiation mechanisms of TSR at different temperatures // Applied Geochemistry. 2014. Vol. 43. P. 121–131

Helgeson H.C., Knox A.M., Owens C.E., Shock E.L. Petroleum, oil field waters, and authigenic mineral assemblages: Are they in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs? // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1993. Vol. 57. P. 3295–3339.

Hemme C., Van Berk W. Hydrogeochemical Modeling to Identify Potential Risks of Underground Hydrogen Storage in Depleted Gas Fields // Applied science. 2018. Vol. 8(2282).

Kalantariasl A., Karimian Torghabeh A., Saboori R., et al. An integrated geological, engineering and geochemical approach for screening of H<sub>2</sub>S increasing mechanism in Shanul gas field coastal Fars Province, Zagros Basin, Iran // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2022. Vol. 102(3–4).

Kashfi M.S. Greater Persian Gulf Permian-Triassic stratigraphic nomenclature requires study // Oil and Gas Journal. 2001. Vol. 98(45). P. 36–44.

Konert G., Afifi M.A., Alhajri S.A., Droste H.J. Paleozoic Stratigraphy and Hydrocarbon Habitat of the Arabian Plate // GeoArabia. 2001. Vol. 6(3). P. 407–442.

Machel H. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings — Old and new insights // Sedimentary Geology. 2001. Vol. 140. P. 143–175.

Motiei H. Petroleum geology of Zagros // Geological Survey of Iran. 1995. Vol. 589. (In Farsi)

Mouthereau F., Tensi J., Bellahsen N., et al. Tertiary sequence of deformation in a thin-skinned/thick-skinned collision belt: the Zagros Folded Belt (Fars, Iran) // Tectonics. 2007b. Vol. TC5006. 28 p.

Orr W.L. Rate and mechanism of non-microbial sulfate reduction: Thermochemical sulfate reduction // Lecture notes of GRI workshop. 1990. P. 5.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 — A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, 2013.

Peters K.E., Hantschel T., Kauerauf A.I., et al. Recent advances in petroleum system modeling of geochemical pro-

cesses: TSR, SARA, and biodegradation. AAPG Search and Discovery article. 2013.

*Rafiee P., Baghbani D., Aghanabati A., Arian M.* Microbiostratigraphy and Lithostratigraphy of the Upper Permian Dalan Formation in Kuh-E-Surmeh (Zagros Basin, Southwest Iran) // *International Journal of Geography and Geology*. 2015. Vol. 4(4). P. 68–77.

*Saberi M.H., Rabbani A.R.* 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*. 2015. Vol. 26. P. 558–569.

*Seewald J.S.* Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins // *Nature*. 2003. Vol. 426. P. 327–333.

*Sharma H., Mohanty K.K.* An experimental and modeling study to investigate brine-rock interactions during low salinity water flooding in carbonates // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2018. Vol. 165. P. 1021–1039.

*Sprocati R., Masi M., Muniruzzaman M., Rolle M.* Modeling electrokinetic transport and biogeochemical reactions in porous media: A multidimensional Nernst–Planck–Poisson approach with PHREEQC coupling // *Advances in Water Resources*. 2019. Vol. 127. P. 134–147.

*Standen van P.J., Petersen J.* First order exchange and spherical diffusion models of heap leaching in PhreeqC // *The Journal of the Southern African institute of mining and metallurgy*. 2018. Vol. 118(7). P. 681–694.

*Tan S., Sekine Y., Shibuya T., et al.* The role of hydrothermal sulfate reduction in the sulfur cycles within Europa: Laboratory experiments on sulfate reduction at 100 MPa // *Icarus*. 2021. Vol. 357.

*Worden R.H., Smalley P.C.* The thermal impact of sulfate reduction in the Khuff Formation // *Geofluids*. 1997. P. 423–426.

*Worden R.H., Smalley P.C., Oxtoby N.H.* The effects of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate gas reservoirs // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996. Vol. 60(20). P. 3925–3931.

*Zhang T., Amrani A., Ellis G.S., et al.* Experimental investigation on thermochemical sulfate reduction by H<sub>2</sub>S initiation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. Vol. 72(14). P. 3518–3530.

*Zhu G.Y., Zhang S.C., Liang Y.B.* The controlling factors and distribution prediction of H<sub>2</sub>S formation in marine carbonate gas reservoir, China // *Chinese Science Bulletin*. 2007. Vol. 52. P. 150–163.

Статья поступила в редакцию 16.07.2024,  
одобрена после рецензирования 30.10.2024,  
принята к публикации 25.01.2025