

بررسی منشأ سولفید هیدروژن در مخازن گاز طبیعی ایران

دکتر احمد رضا ربانی^۱؛ محمد یونسی^{۱۱}

چکیده

سولفید هیدروژن (H_2S) یک ترکیب غیر مطلوب در مخازن گازی به شمار می رود که نه تنها سهم اقتصادی هیدروکربن های با ارزش مخازن گازی را کم می کند؛ بلکه دارای اثرات سمی است و باعث خوردگی تجهیزات بهره برداری مخازن می شود. چندین منشأ برای H_2S ذکر شده است که مهم ترین آنها عبارتند از: ۱- احیای باکتریایی سولفات (SBR)؛ ۲- تجزیه حرارتی مواد آلی سولفوردار که در کروژن و نفت به مقدار اندکی وجود دارد ۳- احیای ترموشیمیایی سولفات (TSR). در مخازن گازی کربناته جنوب ایران بویژه در سنگ مخزن گازی دالان تحتانی آثاری از فرایند احیای ترموشیمیایی سولفات دیده میشود که مهم ترین این شواهد شامل افزایش درصد نیتروژن، سبک تر شدن ترکیب ایزوتوپی گاز CO_2 و سنگین تر شدن ترکیب ایزوتوپی ترکیبات هیدروکربوری در مقایسه با افق های فوقانی تر بویژه در مخازن گازی تدفین شده در اعماق بیش از ۴ کیلومتر است که درجه حرارت بیش از ۱۴۰ را تحمل کرده است. در این مقاله به بررسی مکانیسم های اصلی تولید سولفید هیدروژن مخازن گازی ایران پرداخته شده است.

واژه های کلیدی

سولفید هیدروژن، احیای باکتریایی سولفات، احیای ترموشیمیایی سولفات، گاز ترش

The Study of H_2S Origin in Natural Gas Reservoirs in South of Iran

ABSTRACT:

Hydrogen sulfide (H_2S) is generally an undesirable component of natural gas. H_2S not only can critically affect the economic proportion of hydrocarbon gas in the reservoir, but also it is highly toxic and corrosive for production equipment. Therefore the ability to predict the occurrence of H_2S in undrilled prospects would be a very useful idea in decrease of gas exploration and production risk.

A variety of discrete sources for H_2S in petroleum have been identified including:

1-Bacterial reduction of sulfate to H_2S (BSR) 2-Thermal decomposition of sulfides in kerogen and/or oil. Thermochemical reduction of sulfate to H_2S (TSR).

In natural gas reservoirs in the south of Iran have been seen the sign of TSR in particular in lower Dalan gas reservoir. Significant enrichment in nitrogen, occurrence of isotopically light CO_2 and depletion in the light carbon isotope of methane, ethane and propane in the gas reservoir that buried in more than 4km. These peculiarities suggest that the composition of gases in this zone was modified by the process of the thermochemical reduction of sulfate.

KEYWORDS:

Hydrogen sulfide, Bacterial reduction of sulfate, Thermochemical sulfate reduction, Sour gas

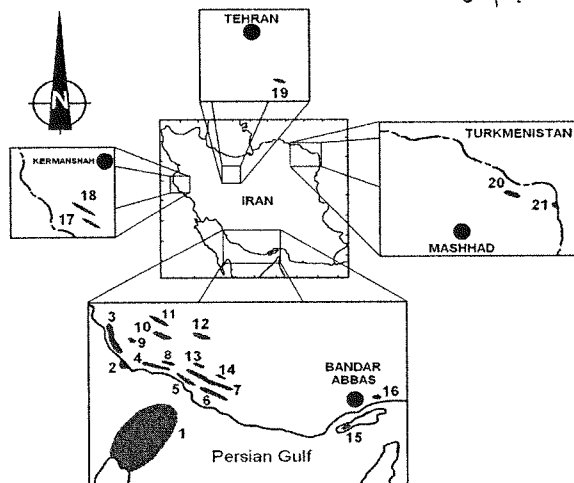
^۱ استاد یار گروه مهندسی نفت دانشگاه صنعتی امیر کبیر تلفن: ۶۴۵۴۲۹۴۵؛ Email: rabbani@aut.ac.ir

^{۱۱} دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت - دانشگاه صنعتی امیر کبیر

۱- مقدمه:

ارزیابی علل افزایش حجم سولفید هیدروژن قابل استفاده است [۱].

ذخایر گاز قابل برداشت ایران حدود ۶۲۰ تریلیون فوت مکعب معادل ۱۷/۵۵۶ تریلیون متر مکعب است و بعد از روسیه با ذخیره ۱۶۸۰ تریلیون فوت مکعب، مقام دوم جهان را به خود اختصاص داده است. علی‌رغم وجود میادین مهمی در شمال شرق، غرب و مرکز کشور، اکثر میادین گازی ایران در جنوب کشور قرار دارد. در شکل (۱) موقعیت میادین گازی مستقل ایران را نشان می‌دهد. به منظور شناسایی منشأ سولفید هیدروژن مخازن مستقل گازی ایران، از تعدادی از میادین گازی جنوب نمونه برداری گاز، کندانست و آب مخزن انجام گرفت.



شکل (۱): موقعیت میادین گازی مورد مطالعه ایران. میادین حوضه زاگرس (۱-۱۸)، ایران مرکزی (۱۹)، میادین حوضه کپه‌داغ (۲۰ و ۲۱).

۲- روش های آنالیز آزمایشگاهی

نمونه‌های گاز، میعانات گازی و آب سازند به طور جداگانه آنالیز و ترکیب شیمیایی گاز توسط تکنیک‌های کروماتوگرافی گاز استاندارد، آزمایش شده برای از دستگاه گاز کروماتوگراف VARRIAN مدل CP-3800 استفاده شده است.

برای آنالیز گاز، از ستون پر شده از یک فاز ساکن و برای نمونه‌های مایع از ستون‌های مویین استفاده می‌شود. نمونه‌های گاز و میعانات گازی مورد آنالیز در حجم مشخص در محل تزریق به دستگاه، به درون یک گاز حامل (فاز متحرک؛ که معمولاً هلیوم یا نیتروژن است) تزریق شده و ترکیبات موجود در نمونه با درجات مختلف، جذب فاز ساکن

گاز طبیعی از عمده ترین منابع تأمین کننده انرژی و مواد اولیه صنایع پتروشیمی جهان، در حال حاضر و دهه‌های آینده است. روند رو به رشد مصرف نفت و محدودیت منابع و استخراج آن باعث شده است، نگرشی ویژه به منابع هیدروکربونی گازی معطوف شود. این موضوع، اهمیت مطالعات گسترده بر روی مسائل و مشکلات اکتشاف و تولید گاز را روشن می‌سازد. یکی از مهم ترین مشکلاتی که مخازن گازی طبیعی با آن روبرو است، «ترش‌شدگی» یا حضور سولفید هیدروژن در مخازن می‌باشد که پایین آورنده ارزش تجاری اکتشاف و تولید است و اثر سوئی بر اقتصادی بودن میادین دارد. با توجه به این که با ردیابی علل و منشأ سولفید هیدروژن و زون بندی بر حسب ترش‌شدگی می‌توان ریسک اکتشاف و تولید را با روند بهینه سرمایه گذاری، کاهش داد، ارزش مطالعات در این زمینه و توانمندی در گسترش دانش به دست آمده از آن، برای سایر میادین کشف شده یا نقاط دارای پتانسیل اکتشاف گاز مشخص می‌شود.

گاز طبیعی حاوی سولفید هیدروژن (گاز ترش) ارزش کمتری دارد و با توجه به این که در اکثر برنامه‌های اکتشاف، میزان سولفید هیدروژن مشخص نیست، بعد از اکتشاف در صورت وجود، مشکلاتی به همراه دارد که به عنوان مثال می‌توان به آلودگی‌های زیست محیطی در صورت نشت و یا سوزاندن گاز ترش، آلودگی مخازن شیرین در اثر نشت گاز از مخازن ترش به داخل آن و در نهایت، افزایش هزینه‌های بهسازی تجهیزات تولید، مثل جایگزینی خطوط لوله‌ها و امکانات سرچاهی و پالایش، اشاره کرد. سولفید هیدروژن در مخازن گازی طبیعی، غلظت‌های متفاوتی دارد و از صفر تا ۹۸٪ حجمی متغیر است. معمولاً واژه «گاز ترش» به گازی اطلاق می‌شود که دارای بیش از ۱۰ درصد سولفید هیدروژن است، هرچند در برخی از منابع، چند قسمت در میلیون (ppm) سولفید هیدروژن هم عنوان شده است [۱].

مطالعه ژئوشیمیایی سولفید هیدروژن، به طور تیپیک برای حل دو مساله مهم متفاوت قابل استفاده است: (الف) در طول عملیات اکتشاف، ژئوشیمی نقش کاهش ریسک مواجهه با گاز های دارای مقادیر بالای سولفید هیدروژن را بازی می‌کند [۲]. [۲]. (ب) در خلال تولید از مخزن، ژئوشیمی برای

می‌شود. هرچه میزان جذب یک متشکله بیشتر باشد، جابجایی آن در ستون با تأخیر بیشتری همراه بوده و متشکله‌های مختلف موجود در گاز و میعانات گازی از یکدیگر جدا و به صورت یک پیک در زمان‌های مختلف آشکار می‌شود. برای مطالعه ترکیبات هیدروکربوری میعانات گازی از دستگاه گاز کروماتوگرافی-طیف سنج جرمی استفاده شد که براساس جداسازی مولکول‌های یونیزه در اثر انحراف، در یک میدان مغناطیسی عمل می‌کند. میزان این انحراف تابعی از نسبت جرم مولکولی به بار الکتریکی است.

آنالیز ایزوتوپی کربن گاز و نمونه‌های سنگ مخزن کربناته با استفاده از دستگاه طیف سنج جرمی مدل Variance-Mat-230 به انجام رسید.

۳-۲- منابع تولید سولفید هیدروژن

چندین مکانیزم در خصوص ایجاد سولفید هیدروژن در مقیاس زمان زمین شناسی ویا در کوتاه مدت (در طول عمر تولید یک مخزن) پیشنهاد شده است که هر کدام با دما و مخزن ارتباط تنگاتنگی دارد [۴]:

۱- احیای باکتریایی سولفات محلول در دمای پایین‌تر از ۸۰ درجه سانتیگراد.

۲- احیای ترموشیمیایی سولفات با گازهای هیدروکربنی در دمای بالای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد.

۳- تجزیه احیایی فاز کانی سولفیدی، مثل منوسولفید آهن FeS یا پیریت FeS₂.

۴- احیای الکترو شیمیایی بی سولفات (عاری کردن از اکسیژن).

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

۶- مهاجرت سولفید هیدروژن از زون‌های ترش واقع در تشکیلات عمیق‌تر یا مجاور [۵].

۳-۱- احیای باکتریایی سولفات (SBR)

احیای باکتریایی سولفات (Sulfate Bacterial Reduction)، توسط باکتری‌های اتوتروفیک، مثل دی سولفوویبریو، در دماهای پایین (معمولاً پایین‌تر از ۸۰ درجه سانتی‌گراد) سبب آزاد شدن سولفات محلول در آب سازند به صورت سولفید هیدروژن می‌شود. این فرآیند یکی

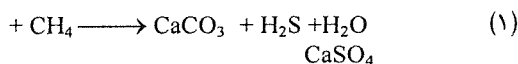
از منابع اصلی تولید سولفید هیدروژن در رسوبات کم عمق است.

مکانیزم SBR در مخازن دارای کلاک گازی هم که به دلیل افت فشار، تحت روش ازدیاد برداشت از نوع تزریق آب قرار گرفته است، مشاهده شد [۶]. در روش تزریق آب؛ که مخصوصاً در میادین دریای شمال استفاده می‌شود، آب از طریق چاه‌های تزریق به داخل مخازن هیدروکربنی پمپاژ می‌شود تا ضمن بهینه نمودن فشار مخزن، نفت خام به سمت چاه‌های تولیدی رانده شود. آب مصرفی به دلیل حجم زیاد و قابلیت دسترسی، از آب دریا تأمین می‌شود که حاوی انواع میکروارگانیسم هاست و می‌تواند در افزایش غیر منتظره سولفید هیدروژن پس از چند سال بهره‌برداری، در محدوده‌های متفاوت دخالت داشته باشد.

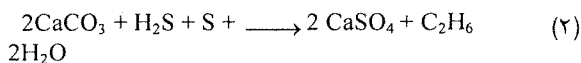
۳-۲- احیای ترموشیمیایی سولفات (TSR)

احیای ترموشیمیایی سولفات

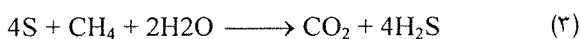
(Thermochemical Sulfate Reduction) یکی از مهم ترین منابع تولید سولفید هیدروژن در مخازن کربناته عمیق گاز طبیعی است. کانی‌های سولفاته، نظیر انیدریت و گازهای هیدروکربوری در شرایط معمول ترمودینامیکی هیچگونه واکنشی با هم ندارند. با افزایش درجه حرارت، بویژه در اعماق بیش از ۴ کیلومتر، موانع کنتیکی واکنش از بین می‌رود و سولفات و هیدروکربن وارد واکنش با هم می‌شوند [۷]، [۱۶]. واکنش غالب عبارت است از:



علاوه بر متان، همولوگ‌های سنگینتر، مانند اتان نیز به صورت زیر با سولفات واکنش نشان می‌دهد



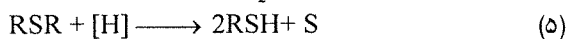
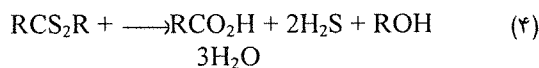
سولفورتولید شده در این واکنش، ممکن است در برخی نواحی مخزن باقی بماند و یا به وسیله واکنش زیر مصرف شود:



مطالعات ایزوتوپی و ادخال‌های سیال نشان می‌دهد که انیدریت و متان تنها در دمای بالای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد با یکدیگر واکنش می‌دهند. این دما، محدوده یک سد جنبشی زیر ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد را مشخص می‌کند [۱۷]. فرآیند TSR شامل تغییر و تبدیل انیدریت متبلور به کلسیت

۳-۳- تجزیه حرارتی ترکیبات آلی سولفوری

ترکیبات آلی سولفوری طیفی از سولفید های آروماتیک بسیار پایدار تا تیوکربامت های بسیار ناپایدار را شامل می شود. احتمال وجود کلیه ترکیبات آلی سولفوری به صورت پیوسته در مخازن هیدروکربوری ممکن است. جدول (۱) مهم ترین ترکیبات آلی سولفوردار را نشان می دهد. این ترکیبات از نظر شیمیایی به سه دسته عمده تقسیم می شود: دسته اول خاصیت اسیدی دارد و شامل سولفید کربنیل، دی سولفید کربن، آریل ها و تیول ها (مرکاپتان ها) است. دسته دوم از نظر شیمیایی خنثی است ولی در برابر حرارت های بالا پایدار نیست. سولفور ها و پلی سولفور ها (تیوترها و تیوکربامت ها) جزء این دسته است. دسته سوم علاوه بر خنثی بودن، در برابر حرارت بالا نیز پایدار است. ترکیبات حلقوی گوگرد دار (تیوفن ها) جزء دسته اخیر به شمار می رود [۱۷]. اکثر این ترکیبات تحت شرایط مناسب احیایی، سولفید هیدروژن تولید می کند [۴]، [۱۸] که برای مثال می توان به واکنش هیدرولیز تیوکربامت (۴) و احیای تیوترها (۵) اشاره کرد:



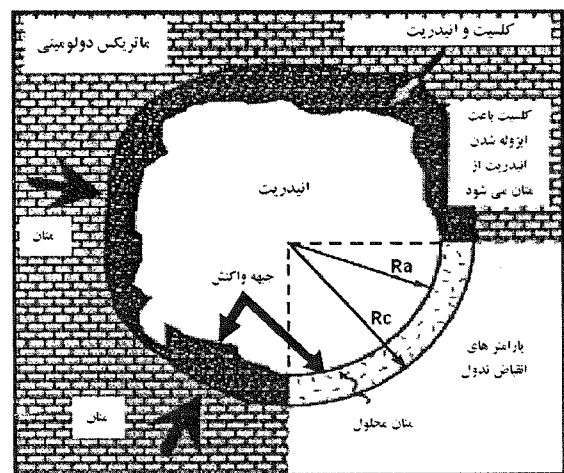
جدول (۱): انواع ترکیبات آلی سولفوردار موجود در نفت و

گاز [۱۷]

HYDROCARBONE SULFIDES	POLY SULFIDE	THIOLS (MERCAPTANS)	SULFUR IN CYCLE
<p>DIETHYL SULFIDE (ALKYL SULFIDES) ETHYL BENZYL SULFIDE DIETHYL DISULFIDE</p>	<p>DIETHYL TRISULFIDE DIBENZYL DISULFIDE</p>	<p>ETHYL MERCAPTAN (ALIPHATIC TYPE 1) ISOPROPYL MERCAPTAN (ALIPHATIC TYPE 2) BENZYL MERCAPTAN (ALIPHATIC TYPE 3)</p>	<p>THIOPHENE THIOBENZENE BENZYL MERCAPTAN BENZOTHIOPHENE THIANTHRENE</p>
HYDROCARBONE DI SULFIDE	ISORGANIC SULPHIDE	<p>n-BUTYL MERCAPTAN (ALIPHATIC TYPE 1) ETHYL MERCAPTAN (ALIPHATIC TYPE 2) THIOANISOLE (AROMATIC)</p>	<p>BENZOTHIOPHENE THIANTHRENE THIANTHRENE</p>
<p>DIETHYL DISULFIDE (ALKYL DISULFIDES) DIBENZYL DISULFIDE</p>	<p>H H S HYDROGEN SULFIDE N-C-S CARBON DI SULFIDE O-C-S CARBONYL SULFIDE</p>		

ترکیبات غیر آلی سولفوری غالباً به شکل فلزی غیر قابل انحلال و یا سولفات های قابل حل است. شکی نیست که دیگر اشکال غیر آلی سولفوردار در سازند ها می تواند وجود داشته باشد، از جمله شکل عنصری سولفور که در بررسی های سنگ مخزن و مسیر مهاجرت بایستی مورد توجه قرار گیرد.

متبلور است. پیدایش و مقیاس این جایگزینی (انیدریت توسط کلسیت)، به طور شماتیک در شکل (۲) نشان داده شده است. وردن و همکاران (۱۹۹۵) نشان دادند که غالباً مخازن گازی موجود در اعماق کمتر از ۴۳۰۰ متر، مقادیر سولفید هیدروژن کمتر از ۵ درصد دارد، در حالی که غلظت های بالای سولفید هیدروژن را تنها می توان در اعماق بیش از ۴۳۰۰ متر مشاهده کرد. آلتراسیون انیدریت و تبدیل آن به کلسیت هم در همین عمق اتفاق می افتد [۲]. پیشرفت فراگیر در اعماق بیشتر ایجاد می شود. عموماً افزایش محتوای سولفید هیدروژن در مخازن گازی عمیق با کاهش محتوای هیدروکربنی و افزایش دی اکسید کربن همراه است [۱۶]، [۱۳].

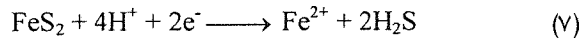
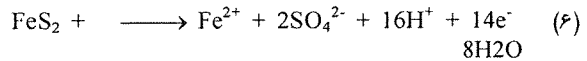


شکل (۲): شکل شماتیک واکنش متان با ندول انیدریتی در

واکنش احیای ترموشیمیایی سولفات [۱۰]

این فرآیند در مخازنی که دارای لیتولوژی کربناتی-دولومیتی حاوی ندول یا افق های انیدریتی است، دیده می شود. انیدریت ممکن است به صورت ندول های درون رشد یافته در محیط سابخا و یا در خلال دیاژنز به صورت سیمان رسوب کرده باشد. این فرآیند در پایه گاز مخزن، در محل زون تدریجی تماس هیدروکربن و آب و یا در محل تماس پوش سنگ انیدریتی، که اکثر مخازن خاورمیانه بدین صورت است، رخ می دهد [۹]، [۱۷]. بر اساس مطالعات وردن و همکاران (۱۹۹۶) در فرآیند TSR انیدریت مستقیماً با گازهای هیدروکربنی سبک بدون لازم داشتن کاتالیزور واکنش می دهد [۱۷].

پیریت موجود در سنگ مخزن به فرم های مختلف بلوری دیده می شود که ممکن است با آب منفذی به صورت زیر واکنش دهد [۴]:



اکسیداسیون پیریت (۶) فرآیندی تدریجی است و به اکسید کننده های قوی با پتانسیل بالا نیاز دارد [۵]. بنابراین، این فرآیند در شرایط احیای موجود در مخازن هیدروکربوری نمی تواند رخ دهد. احیای پیریت (۷) در شرایط PH پایین تر از ۷ اتفاق می افتد و با توجه به این که PH آب دریا بین ۶/۵-۷/۵ است احتمال وقوع آن در مخازنی که تحت تزریق آب قرار گرفته اند، زیاد است.

پیریت به دلیل منشا اپی ژنتیک به طور گسترده ای در سازندهای عمیق دیده می شود و می توان آن را به عنوان منبع بالقوه ژئوشیمیایی برای تولید سولفید هیدروژن شناخت. در این میان فعالیت بیولوژیکی در احیای پیریت و ایجاد سولفید هیدروژن بی تاثیر نیست.

تغییر شرایط در مخازن به دلیل اجرای برنامه های بازیافت ثانویه به صورت زیر در این روند مؤثر است [۴]:

۱- احیای پیریت در مقیاس ذره ای که در اثر واکنش شیمیایی سطحی باعث تولید سولفید هیدروژن می شود.

۲- فعال سازی سطحی (Surface Activation) توسط واکنش های شیمیایی افزودنی های هیدرولیز شده ای که به داخل مخزن تزریق می شود باعث افزایش ترش شدگی مخزن می گردد.

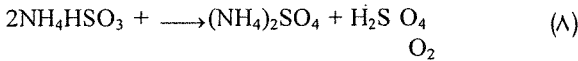
۳- فعال سازی سطحی فوق با تبعیت از فرآیند های احیای که احتمالاً در برگیرنده عوامل احیای کننده طبیعی موجود در نفت است، باعث تولید سولفید هیدروژن می شود.

۵-۳- واکنش های اکسیداسیون- احیای

این واکنش، توسط تعدادی از شرکت های نفتی پیشنهاد شده است [۶]. در فرایند ازدیاد برداشت، ترکیبات جذب کننده اکسیژن (Oxygen scavengers) نظیر سولفیت بی سولفیت آمونیوم (Ammonium Bisulphite) به منظور کاستن از اثرات تخریبی اکسیژن در آب تزریقی به مقادیر متفاوتی اضافه می شود. این ترکیبات رشد باکتری های احیا

کننده سولفات را تحریک کرده و خود سبب افزایش میزان سولفید هیدروژن در مخازن هیدروکربوری می شود.

از آنجائی که مقادیر نسبتاً پایین این ترکیبات در روش های بازیافت از نوع تزریق آب به داخل مخزن اندازه گیری شده، واضح است که برای تولید سولفید هیدروژن به نوعی عملکرد کاتالیستی نیاز است و فعالیت های باکتریایی در این خصوص بی تاثیر نیست. به طور طبیعی این ترکیبات کاملاً با اکسیژن واکنش نشان می دهد تا زمینه ساز سولفات شود.



طبق بررسی های آزمایشگاهی محتمل ترین عمل بی سولفیت ها یا به عنوان کاتالیست و یا در افزایش واکنش سطحی ترکیبات جامد سولفور دار مخزن به منظور تولید سولفید هیدروژن موثر می باشد.

۴-۳- مهاجرت سولفید هیدروژن از زون های ترش واقع در تشکیلات عمیق تر یا مجاور

سولفید هیدروژن می تواند از سازندهای عمیق تر به مخازن فوقانی تر از طریق گسل ها یا از طریق کانال های مرتبط در زیر لوله جدار چاه ها، مهاجرت کرده و سبب افزایش سولفید هیدروژن در مخازن گاز شود

۴-۲ روش ارزیابی منشا ایجاد سولفید هیدروژن

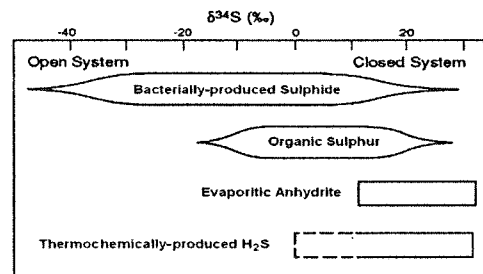
برای ارزیابی منشاء سولفید هیدروژن در مخازن، بایستی موارد زیر کنترل و بررسی شود [۶]:

- دمای مخزن که مهم ترین عامل تعیین کننده نوع فرآیند ترش شدگی است.
- مطالعه توزیع و فرم های سولفات در مخزن که در فرآیند های TSR و SBR ضروری است.
- پتانسیل تولید سولفید هیدروژن، مانند وجود کانی پیریت در مخزن یا در مسیر مهاجرت که عموماً در اثر واکنش سولفید هیدروژن با سیلیکات ها و یا کربنات های حاوی آهن ایجاد می شود.
- مطالعات میکروبیولوژیکی آب تولیدی به منظور ارزیابی پتانسیل احیای باکتریایی سولفات مخزن.
- مطالعه ایزوتوپی سولفور در سولفید هیدروژن و در صورت وجود منابع هیدروکربنی؛ ترکیبات آلی سولفوری در نفت، سنگ منشا و سولفات محلول در آب همزاد سازند.

- مطالعه ایزوتوپی کربن همولوگ های گاز، کاندنسیته، دی اکسید کربن موجود در مخزن و کروژن و مواد آلی در سنگ مخزن و منشا.
- ارائه مدل های تأثیرات ژئوشیمیایی سنگ، آب، هیدروکربن در یک مخزن.
- بررسی های بیومارکهای سولفور دار، مانند تیاآدامانتین (Thiaadamantan) در فاز کاندنسیته گاز [۱۴].

بررسی بیومارکهای سولفوردار، مانند تیاآدامانتین (Thiaadamantan) که نشانگر احیای-ترموشیمیایی سولفات درجه حرارت پایین (پایین تر از ۱۰۰ درجه سانتی گراد) است، می تواند در شناخت منشا مقادیر اندک سولفید هیدروژن در مخازن گاز - کاندنسیته مفید باشد. این بیومارکر، یک ترکیب نفتنی (پلی سیکلیک) سولفور دار است و در محدوده C_{10} تا C_{15} قرار می گیرد [۱۳].

یکی از روش های شناسایی منشا سولفید هیدروژن استفاده از محدوده ترکیب ایزوتوپی سولفور است: شکل (۳). داده های ایزوتوپی سولفور نسبت به استاندارد (CDT: Canon Diablo Troilite) سنجیده می شود. در شکل (۳) مقادیر ایزوتوپی سولفور حاصل از منابع مختلف با یکدیگر مقایسه شده است.



شکل (۳): محدوده مقادیر ایزوتوپی سولفور در بر اساس مکانیزم های تولید [۴]

۵- بررسی ترکیب شیمیایی مخازن گاز مورد

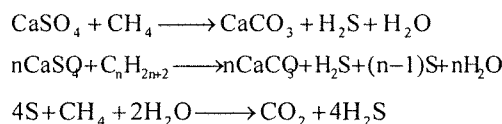
مطالعه

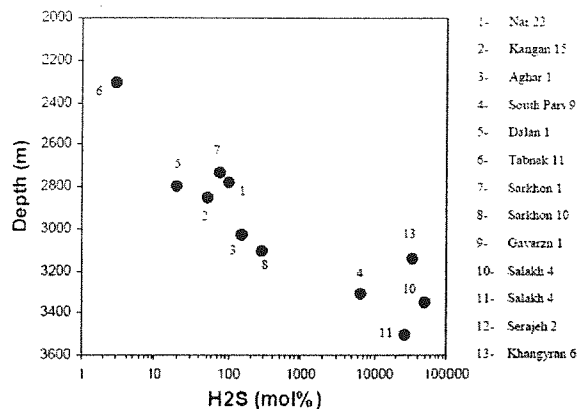
مشخصات شیمیایی گاز مخازن مورد مطالعه ایران به همراه عمق زون تولیدی این مخازن در جدول (۲) درج شده است. مطالعه انجام شده در میادین مختلف ایران نشان می دهد، بین میزان درصد ترکیبات هیدروکربوری و میزان سولفید هیدروژن ارتباط مستقیم وجود دارد و افزایش میزان ترش شدگی با کاهش میزان درصد ترکیبات هیدروکربوری مخازن و افزایش میزان دی اکسید کربن همراه است. شکل (۴)، (۵)، (۶). البته در مخازنی نظیر مخزن

خامی و بنگستان در میدان سلخ، افزایش میزان سولفید هیدروژن نیز با افزایش نیتروژن همراه است. افزایش نیتروژن می تواند به علت دفن بودن سنگ مادر در اعماق زیاد و آزاد شدن آن در نتیجه تحول حرارتی کانی های رسی باشد. این مشاهدات می تواند شواهد مهمی در پی بردن مکانیزم های ایجاد سولفید هیدروژن در مخازن گازی مورد مطالعه باشد که در جمع بندی نهایی به آنها استناد می شود. در شکل (۵) اثر متقابل افزایش عمق و میزان سولفید هیدروژن مخازن گازی ایران مشاهده می شود. میزان سولفید هیدروژن از اعماق ۲۰۰۰ تا ۲۵۰۰ متری در مقادیر کم شروع شده و از عمق ۲۶۰۰ متری به پایین افزایش می یابد. در این اعماق درجه حرارت در محدوده ۱۰۰ تا ۱۴۰ درجه سانتیگراد است. میادین پارس جنوبی و سلخ، واقع در جنوب و مخزن مزدوران در میدان خانگیران، واقع در شمال شرق ایران در اعماق ۳۱۰۰ تا ۳۵۰۰ متری از سطح دریا قرار گرفته است و میزان ترش شدگی آنها از ۰/۶۶ تا ۵ درصد مولی متغیر است. این نمودار ها وقوع فرایند احیای ترموشیمیایی سولفات در پیدایش سولفید هیدروژن را نشان می دهد.

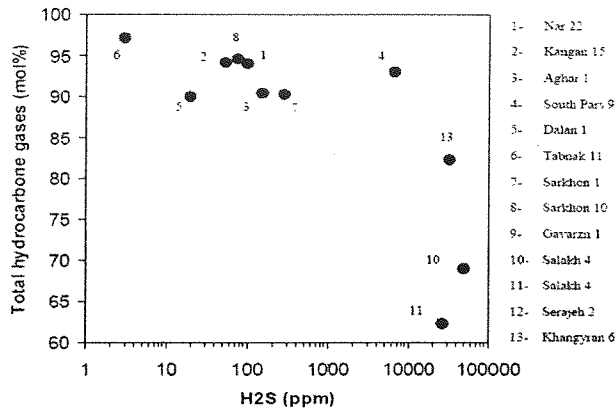
در مخازنی مانند سراجه قم، گورزین، دالان و تابناک؛ که در شرایط دمایی ۱۰۸-۹۳ درجه سانتی گراد است، غلظت سولفید هیدروژن، صفر تا ۲ ppm است، زیرا این شرایط دمایی برای واکنش های ترموشیمیایی و یا فرایند های بیولوژیکی احیای سولفات مناسب نبوده است. از طرفی، در مخازنی نظیر شورجه؛ که حاوی کانی های تخریبی است و درصد کانی های رس دار در آن بالا می باشد، سولفید هیدروژن در صورت وجود در اثر واکنش با اکسیدهای آهن به صورت پیریت از گاز مخزن خارج شده است.

همان طور که در شکل (۶) دیده می شود، با افزایش میزان سولفید هیدروژن در مخازن مورد مطالعه، میزان دی اکسید کربن نیز افزایش می یابد. این مشاهدات وقوع فرایند احیای ترموشیمیایی سولفات را طبق واکنش های زیر نشان می دهد:





شکل (۵): نمودار افزایش میزان سولفید هیدروژن با افزایش عمق در مخازن گازی ایران



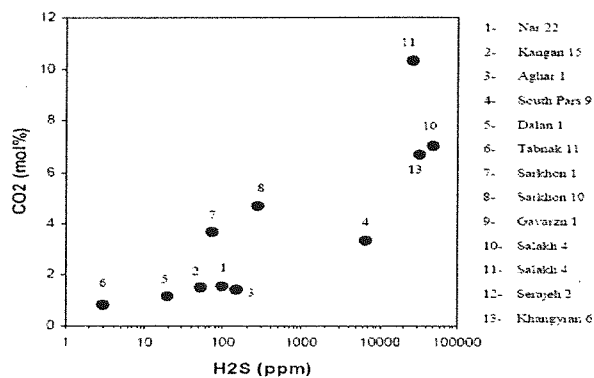
شکل (۴): نمودار کاهش درصد هیدروکربن ها با افزایش میزان سولفید هیدروژن در مخازن گازی ایران

جدول (۲): ترکیب شیمیایی گاز موجود در مخازن گازی ایران

l	Field	Well No	Formation	Depth	HC %	C ₁ %	C ₂ %	C ₃ %	nC ₄ %	iC ₄ %	C ₅₊ %	CO ₂ %	N ₂ %	He%	H ₂ S%
1	Nar	22	Dalan	2708-2785	94.01	86.8	3	0.78	0.45	0.35	2.1	1.54	8.7	0.08	100
2	Kangan	35	Kg-dalan	2454-2856	94.10	86.9	1.7	0.4	0.16	0.11	0.23	1.49	8.8	0.0	54
3	Aghar	1	Dalan	2950-3030	90.44	88.1	4.8	1.6	0.48	0.37	0.82	1.40	1.42	2.6	150
4	S.pars	9	Kg-dalan	3256-3310	92.98	87.2	5.19	1.92	0.70	0.41	3.54	3.32	1.75	0.0	6600
5	Dalan	1	Kg-dalan	3678-4585	89.99	87.3	0.89	0.75	0.33	0.57	0.08	1.16	8.85	0.0	20
6	Tabnak	11	Kangan	2215-2310	97.19	86.7	2.73	0.7	0.19	0.18	0.38	0.80	2.80	0.01	3
7	Sarkhon	1	Jahrom	2733-2842	94.57	86.9	3.63	1.43	0.34	0.51	1.37	0.84	3.66	0.0	75
8	Sarkhon	10	Jahrom	3050-2775	90.30	87.13	3.58	1.45	0.34	0.51	1.43	1.80	4.68	0.6	280
9	Gavarzin	1	Asmari	1166-1645	97.14	89.0	4.82	2.10	0.42	0.31	0.43	0/0	1.86	0.0	0
10	Salakh	4	Bangestan	3139-3712	69.06	65.9	1.40	0.80	0.30	0.24	0.56	7.0	18.8	0.0	50000
11	Salakh	4	Khami	3705-3787	62.30	61.2	0.80	0.20	0.06	0.03	0.01	15.9	19.1	0.0	27000
12	Sarajeh	2	Qom	2446-2617	98.03	86.0	6.15	2.76	0.94	0.52	0.15	0.2	1.93	0.0	0
13	Kangiran	6	Mozduran	3332-3697	82.30	88.7	0.46	0.06	0.03	0.01	0.18	6.66	0.50	0.0	33400

۶- بررسی های پتروگرافی

مخازن گاز طبیعی ایران غالباً دارای لیتولوژی کربناته شکافدار است. در حوضه زاگرس و خلیج فارس، سنگ مخزن اصلی میادین گازی، سازندهای کربناته دلان و کنگان است، هرچند که معدودی از مخازن نظیر گورزین، سرخون و سلخ در دیگر سازندها از جمله سازند آسماری و چهارم قرار دارد که آنها نیز دارای لیتولوژی کربناته است. در میان این مخازن، تنها مخزن آسماری در میدان گورزین حاوی گاز شیرین است و در دیگر مخازن با افزایش عمق، میزان ترش شدگی هم افزایش می یابد.



شکل (۶): نمودار ارتباط میزان دی اکسید کربن با افزایش میزان سولفید هیدروژن در مخازن گازی ایران

در ایران مرکزی، میدان گازی سراجیه قم، تنها میدان گازی کشف شده، حاوی گاز شیرین بوده و سنگ مخزن آن آهک رسی است.

سازندهای دالان و کنگان که بیش از ۹۰ درصد ذخایر گازی ایران را در خود جای داده است، مجموعه‌ای از لایه‌های کربناته-دولومیتی را دربر می‌گیرد که به وسیله ممبر انیدریتی-تبخیری نار به دو قسمت تقسیم می‌شود. این ممبر به لحاظ هیدرودینامیکی باعث مجزا شدن کربنات های دالان تحتانی از کربنات های دالان فوقانی و کنگان می‌شود. حضور کانی های انیدریتی در بخش نار و همچنین سازند دشتک می‌تواند وقوع فرایند احیای ترموشیمیایی سولفات را توجیه کند.

بررسی‌های پتروگرافی اثرات دولومیتی شدن را بر افزایش تخلخل و تراوایی مخازن گازی ایران نشان می‌دهد. این موضوع مخصوصاً در مخازن دالان تحتانی مشاهده می‌شود. به طوری که تخلخل از ۵ درصد در سازند کنگان تا ۱۰ درصد در دالان تحتانی افزایش می‌یابد. در سازند کنگان، در میان لایه‌های دولومادستون و استراماتولیت، افق‌های شیل های سبز و قرمز رنگ مشاهده می‌شود. این شیل‌ها متعلق به محیط لاگونی است و در مجموع، فراوانی کمتر از ۵ درصد دارد. حضور این افق های شیلی باعث شده است، بخشی از سولفید هیدروژن موجود در مخزن کنگان را به صورت پیریت از گاز مخزن جدا کند. مطالعات پتروگرافی نشان می‌دهد پیریت در سازند کنگان تا حدود ۰/۱ درصد فراوانی دارد.

در حوضه کپه داغ، سنگ مخزن اصلی میدان خانگیران، سازند کربناته مزدوران است و سازند شوربجه، مخزن فرعی را تشکیل می‌دهد. در این میدان، غلظت سولفید هیدروژن در گاز مخزن بسیار زیاد و در حدود ۳/۴ درصد است. سازند مزدوران از آهک های ضخیم لایه و دولومیت تشکیل شده و در قسمت های فوقانی آن افق های انیدریتی نیز دیده می‌شود. این سازند با توجه به خصوصیات مخزنی به ۶ زون تقسیم شده است که هر یک از پایین به بالا از یک سیستم تخلخل کم شروع و به یک سیستم تخلخل بالا خاتمه می‌یابد. به نظر می‌رسد فرایند دولومیتی شدن لایه‌های آهکی، عامل اصلی افزایش تخلخل باشد. هرچند وقوع فرایند احیای ترموشیمیایی سولفات با تبدیل انیدریت به کلسیت می‌تواند در افزایش تخلخل مؤثر باشد، زیرا حجم کلسیت حاصله از آلتراسیون انیدریت در اثر این فرایند، حدود ۲۰ درصد کمتر از انیدریت اولیه است که سبب افزایش تخلخل در مخزن شود.

بررسی سازندهای قدیمی تر از مزدوران نشان می‌دهد که مواد آلی گیاهی و کانی پیریت به تناوب و در حجم قابل توجه در این سازندها وجود دارد. این واحدهای سنگی، به ترتیب عمق از پایین به بالا شامل سازندهای شمشک، کشف رود، خانه‌زو و چمن بید است. در سازند شمشک درافق‌های شیلی و ماسه سنگی، مواد آلی گیاهی دیده می‌شود که دارای توان گاز زایی است. در بخش C سازند کشف رود هم حدود ۵۰۰ متر شیل سیاه‌رنگ دیده می‌شود که مواد آلی گیاهی و کانی پیریت به مقدار قابل ملاحظه ای دارد. در سازند خانه‌زو که از ۲۷۰ متر سنگ‌های کربناته تشکیل شده است، در بین لایه‌های آهکی، بلورهای پراکنده پیریت مشاهده می‌شود. سازند چمن‌بید هم که از ۱۷۰۰ متر سنگ آهک ریز بلور و تناوبی از میان لایه‌های مارنی و شیلی تشکیل شده، در میان لایه‌های آرژیلی خود به مقدار فراوان کانی پیریت دارد. این مشاهدات، نشانگر آن است که سنگ مادر گاز مخزن مزدوران، طبقات رسوبی عمیق‌تر است و ایجاد سولفید هیدروژن، در حین تولید گاز رخ داده است و در حین مهاجرت گاز و قبل از به تله افتادن در مخزن مزدوران، مقادیر متناهی از سولفید هیدروژن آن به وسیله لایه‌های حاوی اکسید آهن جذب شده و به صورت پیریت رسوب نموده است.

در سازند مخزنی شوربجه؛ که عمدتاً از لایه‌های ماسه سنگی و شیلی تشکیل شده است، لایه‌های انیدریتی و ذرات پراکنده پیریت دیده می‌شود. پیریت می‌تواند در اثر واکنش با سولفید هیدروژن به وجود آمد. در مخازن ماسه‌سنگی و تخریبی، میزان ترش‌شدگی معمولاً اندک است. هرچند که وجود منابع سولفات اعم از افق‌ها یا ندول‌های پراکنده انیدریت و یا سولفات محلول در مخازن کمابیش وجود دارد، اما شیرین بودن و یا کم بودن میزان حضور سولفید هیدروژن در این مخازن با خصوصیت دیگر این مخازن در ارتباط است و آن شیرین سازی گاز از طریق جذب سولفید هیدروژن و تشکیل سولفیدهای آهن است. در حوضه رسوبی کپه‌داغ ایران، دو مخزن کربناته مزدوران و مخزن ماسه‌سنگی شوربجه، به ترتیب در دو میدان خانگیران و گنبدلی، در شرایط یکسانی از نظر عمق و دما قرار است (عمق ۳۰۰۰ متری و دمای ۱۲۶ درجه سانتیگراد) در صورتی که مخزن مزدوران حاوی گاز ترش (با ۳/۴ درصد مولی سولفید هیدروژن) و مخزن شوربجه کاملاً شیرین و فاقد سولفید هیدروژن است. مطالعات پتروگرافی نشان می‌دهد که مخزن شوربجه، لیتولوژی شیلی،

رس سنگ قرمز رنگ و ماسه‌سنگهای قرمز حاوی اکسیدهای آهن دارد. افق های انیدریتی و ذرات پراکنده پیریت هم به طور جزئی در آن دیده می‌شود.

در فرایند احیای ترموشیمیایی سولفات، وجود سولفید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن به عنوان کاتالیزور برای ادامه و پیشرفت واکنش ها بسیار مهم است و نبود آنها از موانع سینتیکی ترش‌شدگی به شمار می‌رود. بنابراین، نقش جذب کنندگی سولفید هیدروژن در مخازن تخریبی حاوی اکسیدهای آهن، مانند مخزن شوربچه در حوضه کپه‌داغ ایران حائز اهمیت است.

۷- بررسی ترکیب ایزوتوپی گاز

مقادیر ایزوتوپی گازهای با منشأ مختلف، با یکدیگر متفاوت است و حتی میان گازهای دارای یک منشأ که در مراحل مختلف بلوغ از ماده آلی تولید می‌شود، از نظر ایزوتوپی اختلاف است و با افزایش بلوغ ماده آلی گاز تولید شده از نظر ایزوتوپی سنگین تر می‌شود. ترکیب ایزوتوپی متان در مخازن گاز طبیعی به طور متوسط از ۲۵% تا ۹۵% تغییر می‌کند، ساختمان و نوع مواد آلی مولد گاز، مکانیسم تشکیل گاز، زمان و میزان بلوغ مواد آلی مولد گاز، میزان تأثیر مهاجرت و فرایندهای ثانویه ترموشیمیایی و تخریب میکروبی بر روی گاز، از فاکتورهای اساسی در تعیین ترکیب ایزوتوپی گاز است.

مقادیر ایزوتوپی کربن گاز متان در دالان بالایی و کنگان، به طور میانگین ۴۰% - در هزار است که این نسبت در دالان تحتانی به ۲۹% - می‌رسد: (جدول ۳). موقعیت گازهای مخازن حوضه زاگرس بر اساس میزان ترکیب ایزوتوپی متان و نسبت فراوانی ترکیبات مختلف در دیاگرام برنارد، مشخص شده در شکل (۷) نشان می‌دهد که گازهای مورد مطالعه، ترموژنیک بوده و غالباً از کروژن های تیپ II تولید شده است.

جدول (۳): ترکیب شیمیایی و ایزوتوپی گازهای مورد مطالعه

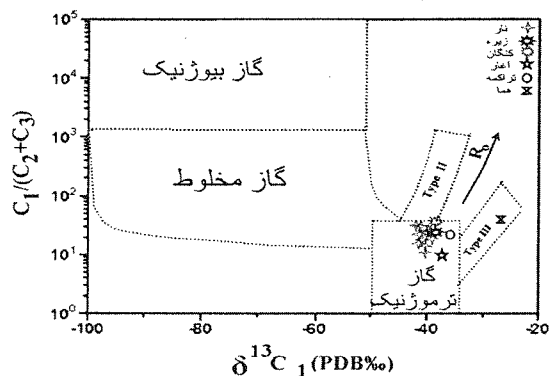
Formation	COMPOSITION%										$\delta^{13}C$		
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	N ₂	H ₂	H ₂ S	CO ₂	C ₁	C ₂	C ₃
Kangan	87	28	1	0.5	0.4	2	1.6	7.5	0.08	0.006	-46	-30	-29
Upper Dalan	87	28	1	0.5	0.4	2	1.5	7	0.08	0.006	-46	-30	-29
Lower Dalan	60	21	0.4	0.1	0.15	0.5	2	30	0.1	0.01	-39	-26	-22

همان طور که در جدول (۳) ملاحظه می‌شود؛ به طور متوسط میزان فراوانی گاز متان در دالان فوقانی و کنگان حدود ۸۷% و ترکیب ایزوتوپی آن به طور متوسط حدود ۴۰% - 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، ولی آنچه که در بخش تحتانی دالان دیده می‌شود از نظر ترکیب شیمیایی و ایزوتوپی کاملاً متفاوت است. از نظر ایزوتوپی متان به میزان متوسط ۱۰%+ سنگین تر از متان موجود در دالان فوقانی و سازند کنگان است و همچنین ترکیب ایزوتوپی معادل ۲۹%- دارد و به همین نسبت، مقادیر ایزوتوپی اتان و پروپان در مقایسه با دالان فوقانی و کنگان سنگین تر شده است، بر خلاف متان که ترکیب ایزوتوپی آن در بخش سنگین تر تحتانی شده، دی‌اکسیدکربن موجود در دالان تحتانی به طور متوسط به میزان ۱۰%- سبک تر از دی اکسید کربن افق های بالاتر است و میزان این گاز به همراه گازهای غیر هیدرو کربوری دیگر، مانند، نیتروژن و سولفید هیدروژن در دالان تحتانی افزایش یافته است که تمامی این شواهد حکایت از منشأ کاملاً متفاوت برای گازهای موجود در سنگ مخزن دالان تحتانی و یا تأثیر فرایند ثانویه در این تفریق ایزوتوپی است.

ارتباط نزدیکی بین مقادیر ایزوتوپی گاز متان و همچنین همولوگ های سنگین تر از آن با میزان درجه تحول مواد آلی (R_o) مولد گاز مربوط وجود دارد. این ارتباط برای مواد آلی تیپ ساپروپلی و هومیک متفاوت است.

ارتباط بین $\delta^{13}C_1$ -R_o در مواد آلی نوع دریایی برابر با $\delta^{13}C_1 = 14.81 \log R_o - 41\%$ و در مواد آلی نوع خشکی برابر با $\delta^{13}C_1 = 8.61 \log R_o - 28\%$ است که علت اصلی اختلاف موجود برای گازهای با منشأ خشکی و دریایی مربوط به تفاوت مقادیر انرژی اکتیواسیون تشکیل گاز از مواد آلی تیپ ساپروپلی و تیپ هومیک می‌باشد.

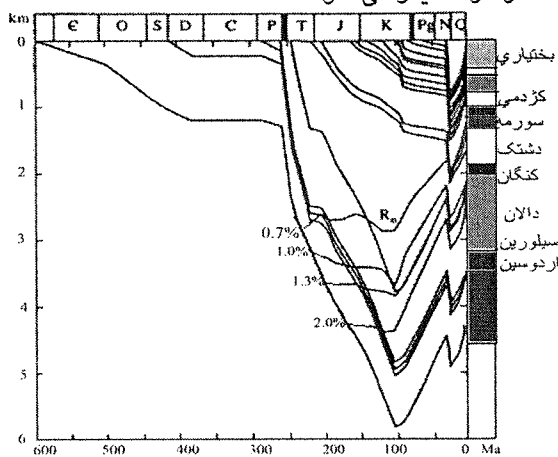


شکل (۷): موقعیت گازهای مورد مطالعه در دیاگرام طبقه بندی گازهای بر اساس مقادیر ایزوتوپی گاز متان $\delta^{13}C_1$ و در صد فراوانی ترکیبات گازی

در دیاگرام آقایان ویتی‌کار و فابر، که بر اساس مقادیر

موجود در بخش تحتانی دالان دیده می‌شود.

سنگین تر شدن مقادیر ایزوتوپی ترکیبات گازی می‌تواند به علل مختلف، از جمله تولید شدن در مراحل انتهایی کاتازن و یا تأثیر فرایندهای ثانویه‌ای، مانند احیای ترموشیمیایی سولفات ها (TSR) باشد. فرایند احیای ترموشیمیایی سولفات به طور گسترده در مخازن کربناته - تبخیری، که در اعماق زیاد قرار گرفته اند، دیده می‌شود و در نتیجه واکنش، دی‌اکسیدکربن با ترکیب ایزوتوپی سبک به همراه سولفید هیدروژن تولید و انیدریت به وسیله کلسیت به طور بخشی جانشین می‌شود. سبک بودن مقادیر ایزوتوپی گاز دی‌اکسیدکربن حاصل از واکنش، به این دلیل است که این گاز، حاصل واکنش ترکیبات هیدروکربوری، مانند متان با انیدریت است و متان، که خود از نظر ایزوتوپی سبک است، می‌تواند دی‌اکسیدکربن با مقادیر ایزوتوپی سبک تراز دی‌اکسیدکربن تولید شده از ماده آلی در طی فریند دی‌کربوکسیلشن تولید کند. نکته دیگری که در این واکنش دیده می‌شود این است که از بین ترکیبات گازی، مانند متان که وارد واکنش می‌شود، آن بخش از متان ابتدا مصرف می‌شود که از نظر ایزوتوپی سبک تر است، چون مولکول های متان حاوی ایزوتوپ سنگین کربن، دارای پیوندهای محکم تری بین کربن و هیدروژن است و به کسب انرژی بیشتری برای وپاشی نیاز دارد. نتیجه این واکنش، در نهایت، سبب کاهش درصد متان از یک طرف و همچنین سنگین تر شدن متان باقی مانده از طرف دیگر می‌شود.

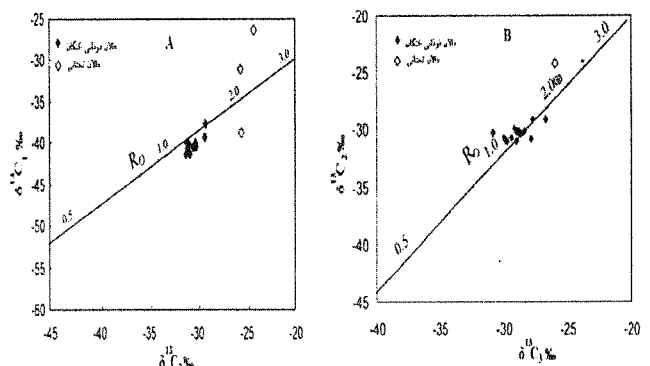


شکل (۹): تاریخچه تدفین رسوبات در جنوب ایران.

با توجه به سبک تر بودن مقادیر ایزوتوپی گاز دی اکسیدکربن در بخش تحتانی دالان نسبت به دی اکسید کربن افق های فوقانی‌تر و کاهش درصد متان و سنگین تر بودن مقادیر ایزوتوپی این گاز از متان افق های فوقانی و افزایش

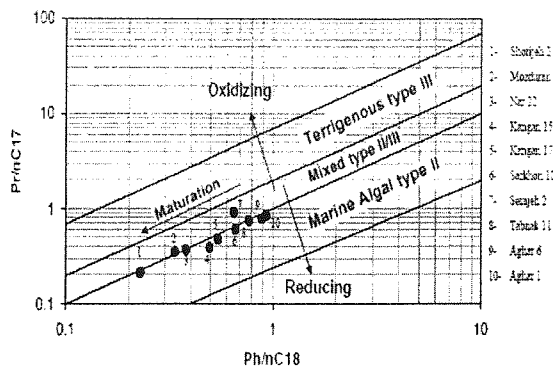
ایزوتوپی گاز متان-اتان و اتان-پروپان و ارتباط آنها با مقادیر R_o مواد آلی مولد گاز ترسیم شده است، شکل (۸) نشان می‌دهد که گازهای موجود در سازند کنگان و دالان فوقانی میادین گازی جنوب ایران با توجه به مقادیر ایزوتوپی گاز از مواد آلی با R_o معادل ۱ تا ۱.۳٪ حاصل شده است. این مقادیر، امروزه در سازند دالان دیده می‌شود، بویژه در افق های شیلی و همچنین افق تبخیری میانی که در بعضی از بخش های آن آغستگی بالایی به مواد آلی دیده می‌شود و TOC آن تا میزان ۲٪ می‌باشد. لازم به ذکر است امروزه، مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که سنگ های تبخیری یکی از مهم ترین سنگ های مولد هیدروکربور بویژه گاز عمل میکند. به این ترتیب و بر اساس نتایج به دست آمده، سازند دالان نه تنها به عنوان سنگ مخزن، بلکه افق های حاوی مواد آلی در آن به عنوان سنگ منشا برای گاز موجود در سازند کنگان و دالان فوقانی عمل کرده است.

داده‌های ایزوتوپی گاز موجود در بخش زیرین دالان اختلاف زیادی با گازهای فوقانی نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۸ دیده می‌شود گازهای مربوط به بخش زیرین دالان با توجه به میزان ترکیب ایزوتوپی گاز متان و اتان از سنگ منشاء با مقادیر $R_o > 2$ که در اعماق بیشتر قرار گرفته حاصل شده است.



شکل (۸): ارتباط بین مقادیر ایزوتوپی متان-اتان (A)، اتان-پروپان (B) با مقادیر انعکاس و پترینایت مواد آلی مولد گاز.

همانطور که در شکل ۹ مربوط به تاریخچه تدفین رسوبات منطقه دیده می‌شود رسوبات اردوسین- سیلورین موجود در منطقه منطبق با این مقادیر R_o هستند و با توجه به این که با افزایش میزان بلوغ مواد آلی، گازهای تولید شده از نظر ایزوتوپی سنگین تر می‌شوند می‌توان انتظار داشت که این رسوبات توانسته باشند بطور متوسط متانی با مقادیر ایزوتوپی حدود $\delta^{13}C = -29\text{‰}$ تولید کند که این مقدار، امروزه در متان



شکل (۱۰): نمودار نسبت Pr/nC_{17} به Ph/nC_{18} میعانات گازی میادین گازی مورد مطالعه ایران

۹- بررسی بلوغ میعانات گازی

ارتباط مستقیمی بین غلظت ایزوالکان ها، سیکلو پارافین ها، بنزن و تولوئن و تغییرات آنها با بلوغ مواد آلی وجود دارد. در این خصوص، پارامتری ارائه شده است که به اختصار SAI یا شاخص پارامتری اشباع-آروماتیک نامیده می شود (Saturated-Aromatic Index) که بر اساس داده های آنالیز گاز-کروماتوگرافی به دست می آید. SAI به صورت درصدی از نسبت مجموع تولوئن و بنزن به مجموع ایزوالکان و نفتن قبل از اکتان موجود در ترکیبات میعانات گازی در دمای زیر $130^{\circ}C$ است که بصورت فرمول زیر قابل محاسبه است:

$$SAI = \frac{Benzene + Toluene}{\sum C_4 - C_8(i-alkane) + \sum C_4 - C_8(naphthane)} \times 100$$

افزایش بلوغ و Ro با افزایش مقادیر SAI همراه است و می تواند از میعانات گازی نابالغ با $SAI = 2$ شروع و تا میعانات گازی بالغ با $SAI > 30$ تغییر کند. همچنین افزایش شاخص SAI با افزایش اندیس PI (پارافین اندیکس) توأم است. این مسئله بدین دلیل است که با افزایش بلوغ حرارتی، اکثر ترکیبات ایزوالکان و نفتنی به ترکیبات مشابه نرمال الکان تبدیل شده و از طرفی هم بیشتر ترکیبات منو سیکلو-آروماتیک ها به بنزن و تولوئن تحول می یابند. در درجه بلوغ خیلی بالا حتی اکثر ایزوالکان ها و نفتن ها به ترکیبات منو سیکلو-آروماتیک و سپس به بنزن و تولوئن تحول می یابند.

نمودارهای شکل (۱۱) با توجه به داده های این جدول تهیه شده است. همان طور که مشاهده می شود، افزایش شاخص SAI عموماً با افزایش سولفید هیدروژن همراه است، اما رابطه آنها به صورت خطی نیست. این موضوع را می توان چنین توجیه کرد که فرایند ترموشیمیایی سولفات بیش از کراکینگ

درصد گاز سولفید هیدروژن در دالان تحتانی، به طور حتم می توان وقوع این واکنش را در دالان تحتانی تأیید کرد. بنابراین، فرایند احیای ترموشیمیایی سولفات ها به همراه وجود یک سنگ مادر قدیم تر برای گازهای موجود در بخش تحتانی دالان پیشنهاد می شود.

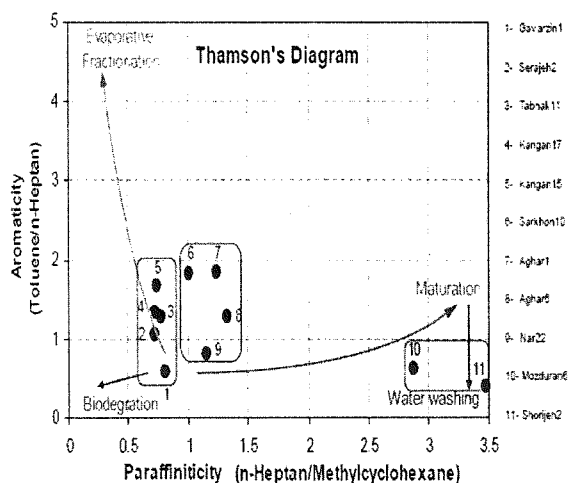
۸- بررسی ژئوشیمیایی کاندنسیت

بررسی بیومارکرهای سولفوردار، مانند تیاآدامانتان (Thiaadamantan) که نشانگر احیای ترموشیمیایی درجه حرارت پایین سولفات است (پایین تر از $100^{\circ}C$ درجه سانتی گراد)، می تواند در شناخت منشأ مقادیر اندک سولفید هیدروژن در مخازن گاز-کاندنسیت مفید باشد.

این مارکر به مقدار اندک در میعانات گازی مخزن شوربچه دیده می شود. وجود مقادیر جزئی این ترکیب ($0.1/109$ درصد وزنی) در مخزن شوربچه، که فاقد سولفید هیدروژن در فاز گازی است، نشان می دهد که در این مخزن، شرایط ایجاد سولفید هیدروژن در نتیجه فرایند احیای ترموشیمیایی سولفات در میان لایه های آهکی و انیدریتی موجود بوده است، اما نقش جذب کنندگی سولفید هیدروژن به وسیله اکسیدهای آهن مخزن باعث شیرین سازی گاز مخزن و عدم پیشرفت فرایندهای تولید سولفید هیدروژن شده است.

از دیگر ترکیبات بیومارکری، که در نمونه های مورد مطالعه دیده می شود، می توان به پرستان (تترامتیل پنتادکان، $C_{19}H_{40}$) و فیتان (تترامتیل هگزادکان، $C_{20}H_{42}$) اشاره کرد. این دو ترکیب از جمله ترکیبات خطی و غیرحلقوی شاخه دار هیدروکربوری بوده و واحد ساختمانی آنها مانند دیگر ترکیبات بیومارکری ایزوپرن می باشد. منشأ این ترکیبات، شاخه جانبی کلروفیل است. نسبت پرستان به فیتان، به عنوان شاخص شرایط محیطی استفاده می شود. به طوری که افزایش این نسبت، نشان دهنده محیط اکسیدی (قاره ای و دریاچه ای) و کاهش آن، محیط احیایی (دریایی) را نشان می دهد. شکل (۱۰) نمودار نسبت Ph/nC_{18} و Pr/nC_{17} میعانات گازی میادین مورد مطالعه را نشان می دهد. بر اساس این نمودار، محیط رسوبی مواد آلی منشأ گاز مخازن مورد مطالعه، محیطی احیایی بوده و کروژن های مولد گاز این مخازن از تیپ II است، هرچند در مورد میدان سراجیه قم محیط رسوبی حد واسط بوده و تیپ کروژن سنگ مادر آن اختلاطی از کروژنهای تیپ II و III می باشد.

ترش بودن مخزن مزدوران و شیرین بودن مخزن شوریجه، می‌تواند به دلیل عملکرد فرایند احیای ترموشیمیایی سولفات در مخزن مزدوران باشد، زیرا با پیشرفت این فرایند، ترکیبات پارافینی بیش از ترکیبات آروماتیکی به مصرف می‌شود. در این نمودار، اثرات دگرسانی زیستی، روی میعانات گازی میادین مورد مطالعه دیده نمی‌شود. تفریق تبخیری (Evaporative fractionation) هم تنها در میادین حوضه زاگرس تا حدودی دیده می‌شود و حاکی از آن است که نشت هیدروکربن از مخازن از طریق گسل به سطح و یا طبقات سنگی فوقانی با شدت کم رخ داده است.

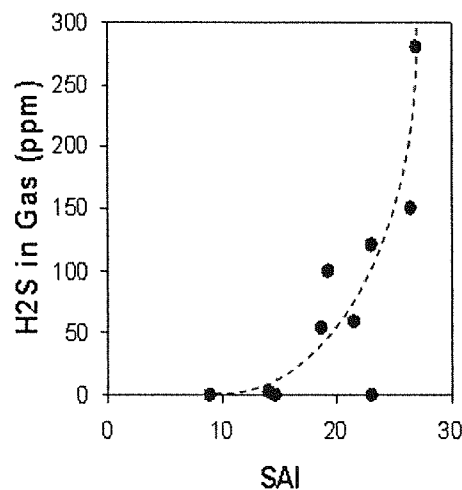


شکل (۱۲) موقعیت میعانات گازی میادین مورد مطالعه ایران در نمودار

۱۱- نتیجه گیری

- ۱- مطالعه منشا سولفید هیدروژن در مخازن گاز ترش "پرموتریاس" دالان و کنگان در جنوب ایران و مزدوران در شمال شرق کشور، با استفاده از داده‌های ایزوتوپی و ژئوشیمیایی نشان می‌دهد که فرآیند غالب در ایجاد ترش‌شدگی، احیای ترموشیمیایی سولفات است. مهم‌ترین شواهد این فرایند عبارت است از:
 - ناچیز بودن میزان سولفید هیدروژن در مخازنی که در درجه دمایی کمتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد قرار دارند.
 - افزایش میزان سولفید هیدروژن و کاهش درصد متان مخازن همراه با افزایش عمق
 - سبک تر شدن ترکیب ایزوتوپی $\delta^{13}C$ دی‌اکسیدکربن و سنگین تر شدن ترکیب ایزوتوپی متان و همولوگ های آن همراه با افزایش عمق مخزن گازی
 - افزایش غلظت تیول ها و تیوفن ها در میعانات گازی همراه با افزایش ترش‌شدگی.

مواد آلی سولفوردار در افزایش ترش‌شدگی مؤثر بوده است. بدین صورت که افزایش دمای مخزن، بیش از افزایش بلوغ حرارتی میعانات گازی باعث پیشرفت فرایند ترش‌شدگی گاز مخزن شده است.



شکل (۱۱): نمودار ارتباط میزان بلوغ میعانات گازی و میزان سولفید هیدروژن در گاز میادین مورد مطالعه

۱۰- بررسی ژنتیکی میعانات گازی

موقعیت میعانات گازی میادین مورد مطالعه، در نمودار تامسون ترسیم شده است (شکل ۱۲). این نمودار میزان بلوغ حرارتی، تفریق تبخیری (Evaporative fractionation)، اثرات آبشویی (Water washing) و دگرسانی زیستی (Biodegradation) را بر میعانات گازی مشخص می‌کند. چنانچه در نمودار تامسون ملاحظه می‌شود، مخازن گازی حوضه زاگرس و ایران مرکزی دارای بلوغ کمتری نسبت به مخازن کپه داغ است. بر اساس این نمودار، میادین مورد مطالعه به سه گروه قابل تقسیم است: گروه اول با $PI=0.7-0.8$ کمترین بلوغ را دارد و شامل میادین گورزین، سراجه قم، تابناک و کنگان است. میزان سولفید هیدروژن در این میادین از صفر تا ppm ۴۵ متغیر است. گروه دوم شامل میادین آغار، سرخون و نار بوده و با $PI=1-1.3$ بلوغ بیشتری نسبت به میادین قبلی از خود نشان می‌دهند. میزان سولفید هیدروژن در این میادین بین ppm ۱۰۰ تا ۲۸۰ می‌باشد، اما میعانات گازی مخازن کپه‌داغ بلوغ بالاتری را نشان می‌دهد. نکته جالب تری که قابل تأمل است این است که بلوغ میعانات گازی مخزن شوریجه بیشتر از مزدوران بوده و در عوض اثرات آبشویی بر روی میعانات گازی شوریجه بیشتر است. این اختلاف با توجه به

۱۲- تقدیر و تشکر

این تحقیق با حمایت مالی شرکت مهندسی و توسعه نفت ایران انجام شده و نویسندگان مقاله بر خود لازم می دانند از آقایان مهندس علی اکبر وحیدی آل آقا، دکتر محمد علی قییم، مهندس امین زاده و مهندس موسوی، که امکانات این پژوهش را فراهم آورده اند، تقدیر و تشکر کنند.

۱۳-مراجع

- [۱] Marsland, S. D., Dawe, R. A. & Kelsall, G. H., (1989), "Inorganic Chemical Souring of Oil Reservoirs", Society of Petroleum Engineers, paper no. 18480.
- [۲] Worden, R. H., Smally, P. C., (1996), "H₂S – Producing Reactions in Deep Carbonate Gas Reservoirs: khoff Formation, Abu Dhabi", Chemical Geol., 133: 157–171.
- [۳] Worden, R.H., Smalley, P.C., Barclay, S.A., (2003), "H₂S and Diagenetic Pyrite in North Sea Sandstones: Due to TSR or Organic Sulphur Compound Cracking?", Elsevier, Journal of Geochemical Exploration 78–79: 487–491.
- [۴] Andrew, C., Aplin & Max, L., Coleman, M. L.,(1995), "Sour Gas and Water Chemistry of the Bridport Sand Reservoir Wytch Farm, UK", Geological society special Publication No. 86, pp. 303–314.
- [۵] Al-Eid, M. I., S. L. Kokal., Carrigan, W. J., Al-Dubaisi, J. M., Halpern, H. I. and Al-Juraid, J. I., Saudi Aramco, (2001), "Investigation of H₂S Migration In Marjan Complex", The SPE Middle East Oil Show held in Bahrain, 17–20 March 2001.
- [۶] Bob Eden, Granby Row, Patrick J Laycock, (1993), "Oilfield Reservoir Souring", Health and Safety Executive - Offshore Technology Report, BP Exploration Operating Company Ltd.
- [۷] Galimov m.e., Rabbani, A., (2000), "Geochemical Characteristics and Origen of Natural Gas in Southern Iran", Geochemistry international Vol. 38, NO. 8; 780-792.
- [۸] Alsharan, A. S.,(1986), "Facies and Sedimentary Environment of the Permian carbonates (Khuff Formation) in the United Arab Emirates. Sedimen"t", Geolo., 86–99.
- [۹] Orr, W.L., (1974), "Changes in Sulfur Content and Sulfur Isotope Ratios Curing petroleum Maturation – Study of Big Horn basin Paleozoic Oils", Am. Assoc. Pet. Geol. Bull., 50; 2955–2318

۱- کاهش درصد ترکیبات پارافینی همراه با افزایش غلظت سولفید هیدروژن، سبک تر بودن ترکیب ایزوتوپی کربن $\delta^{13}C$ اتان نسبت به متان همراه با افزایش ترش شدگی.

۲- در مخازن گازی شمال شرق ایران، فرایند احیای ترموشیمیایی سولفات به گونه‌ای دیگر عمل کرده است، به طوری که واکنش سولفات محلول در آب سازندی با مواد آلی موجود در سنگ مادر عمیق در حین تولید گاز هیدروکربوری، باعث ایجاد سولفید هیدروژن شده است، هرچند که جذب سولفید هیدروژن به وسیله افق‌های حاوی اکسید آهن و تشکیل پیریت، به شیرین سازی گاز مخصوصاً در مخزن ماسه سنگی شوربچه منجر شده است.

۳- در برخی از مخازن گازی جنوب ایران از جمله میدان سرخون، که در سال های اول تولید، فاقد سولفید هیدروژن در گاز مخزن بوده، بتدریج میزان سولفید هیدروژن افزایش یافته است. مهاجرت گازهای ترش از مخازن عمیق تر به وسیله گسل های ارتباط دهنده، می تواند عامل این پدیده باشد.

۴- وجود مقادیر جزئی "مارکر تیاآدامانتان" در میعانات گازی مخزن شوربچه میدان گنبدلی، که فاقد سولفید هیدروژن است، نشان می‌دهد که با توجه به شرایط دمایی، فرایند احیای ترموشیمیایی سولفات فعال بوده، اما نقش جذب‌کنندگی سولفید هیدروژن به وسیله اکسیدهای آهن مخزن در شیرین‌سازی گاز و عدم پیشرفت واکنش های تولید سولفید هیدروژن مؤثر بوده است.

۵- وجود افق های شیلی و تخریبی غنی از کانی های آهن‌دار در مخازن گازی، در جذب سولفید هیدروژن و شیرین سازی گاز برخی از میادین، مانند گنبدلی در حوضه کپه داغ و سراجه قم در حوضه ایران مرکزی و کنگان و دالان فوقانی مؤثر بوده است.

۶- در مخازن دالان تحتانی، افزایش ترش‌شدگی در اثر فرایند احیای ترموشیمیایی سولفات با تبدیل انیدریت به کلسیت و کاهش pH محیط به موازات فرایند دولومیتی شدن، در افزایش تخلخل تأثیر مثبتی داشته است.

۷- مطالعه میعانات گازی مخازن گازی ایران نشان می‌دهد که، افزایش بلوغ حرارتی این ترکیبات با افزایش میزان سولفید هیدروژن در گاز مخزن و ترکیبات هیدروکربوری سولفوردار در میعانات گازی همراه است که آن هم نشانگر نقش درجه حرارت مخزن در پیشرفت فرایند احیای ترموشیمیایی سولفات و ترش‌شدگی گاز مخزن می‌باشد.

- Simon, W. Poulton, (2003), "Sulfide Oxidation and Iron Dissolution kinetics During the Reaction of Dissolved Sulfide with Ferrihydrite", Elsevier, Chemical Geology, Article in press. [۲۰]
- Dessort, D., Montel F., Caillet, G. & Lescanne, M., (2004), "Organic Geochemistry of Oils and Condensates Associated with Sour Gas in Gulf", TOTAL E&P, The SPE Middle East Oil Show held in Bahrain, March 2004. [۲۱]
- Faure, G., (1986), "Principles of Isotope Geology", Waily, New york, NY. [۲۲]
- 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. [۱۰]
- Claypool c., (1991), "Carbon Isotope Fractionation During Natural Gas Generation from Kerogen. Mar.pet", Geol., 8: 232-240. [۱۱]
- Chunfang Cai, R. H. Worden, Qinghua Wang, Tingsheng Xiang, Jingquan Zhu, Xuelei Chu, (2002), "Chemical and Isotopic Evidence for Secondary Alteration of Natural Gases in the Hetianhe Field, Bachu Uplift of the Tarim Basin", Elsevier, Organic Geochemistry 33: 1415-1427. [۱۲]
- Chunfang Cai, Wangshui Hu, R. H. Worden, (2001), "Thermochemical Sulphate Reduction in Cambro-Ordovician Carbonate in Central Tarim Basin, China", Elsevier, Marine and Petroleum Geology, 18: 729-741. [۱۳]
- 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", Nature, 50: 419-433. [۱۴]
- Hydari, E. and Moor, C. H., (1989), "Burial Diagenesis and Thermochemical Sulfate Redudtion, Smakover Formation, Sout Eastern Mississippi Salt Basin", Geology, 17: 1080-1084. [۱۵]
- Kiyosu, .,and Krouse,H.R.,(1993),"Thermochemical Reduction and Sulfur Isotopic Behaviour of Sulfate by Acetic Acid in the Presence of Native Sulfur", Geochem. J., 27: 49-57. [۱۶]
- احمد رضا، یونسی، محمد، "گزارش مراحل اول تا چهارم پروژه « مطالعه منشا و علل افزایش سولفید هیدروژن در مخازن گاز طبیعی ایران »، شرکت مهندسی و توسعه نفت « (۱۳۸۲) متن [۱۷]
- Worden, R. H., Smally, P. C. and Oxtoby, N. H., (1995), "Gas Souring by Thermochemical Sulfate Reduction at 140 °C", Am. Assoc. Pet. Geol. Bull., 79: 854-863 [۱۸]
- Alonso-Azcarate. J., Bottrell, S.H., Tritlla, J., (2001), "Sulfur Redox Reactions and Formation of Native Sulfur Veins During Low Grade Metamorphism of Gypsum Evaporites, Cameros Basin (NE Spain)", Elsevier, Chemical Geology 174: 389-402. [۱۹]