

文章编号: 0253-2697(2024)02-0461-16 DOI:10.7623/syxb202402010

综述

## 页岩气藏中硫化氢成因研究进展

李乐<sup>1,2</sup> 胡远清<sup>1</sup> 彭小桂<sup>1</sup> 王伟<sup>1,2</sup> 余浩宇<sup>1,2</sup> 崔亚圣<sup>1,2</sup>

(1. 湖北省地质科学研究所 湖北武汉 430034; 2. 资源与生态环境地质湖北省重点实验室 湖北武汉 430034)

**摘要:**传统观点认为页岩气藏中不含硫化氢或含有微量的硫化氢,然而在近10年的勘探开发实践中,已有9个页岩气藏发现了低—特高含量硫化氢,其中,高—特高含量的硫化氢多出现于钙质页岩气藏中。根据硫化氢形成时间的先后顺序,通常将“地质天然”和“施工人造”视为硫化氢出现在页岩区带中的两大主因,前者侧重于论证地质历史中天然地质作用所生成的原生硫化氢在气藏内的残留或运移过程;后者强调施工作业(钻井、水力压裂)过程中带入的微生物和化学物质在复杂井底环境中发生多类别作用后形成的后生硫化氢在气藏中的新生出现。“施工人造”因素的提出为解读页岩气藏中出现的硫化氢提供了新的思路,但目前尚未得到普遍关注;同时,其与“地质天然”因素间的互斥或互补的关联尚未梳理清晰。未来的工作应进一步开展页岩气藏中硫化氢的原生供给能力评价研究,同时应基于现场生产数据深入发掘及建立系统的后生硫化氢成因判别标志和产出预测,以深化认识页岩气藏中硫化氢的成因机制,为后续的页岩气勘探开发提供理论支撑。

**关键词:**硫化氢;页岩气藏;天然地质作用;施工人造;微生物;化学物质;原生供给能力

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

### Research progress of hydrogen sulfide genesis in shale gas reservoirs

Li Le<sup>1,2</sup> Hu Yuanqing<sup>1</sup> Peng Xiaogui<sup>1</sup> Wang Wei<sup>1,2</sup> Yu Haoyu<sup>1,2</sup> Cui Yasheng<sup>1,2</sup>

(1. Hubei Institute of Geosciences, Hubei Wuhan 430034, China;

2. Hubei Key Laboratory of Resources and Eco-Environment Geology, Hubei Wuhan 430034, China)

**Abstract:** It is traditionally considered that shale gas reservoirs do not contain or contain little hydrogen sulfide ( $H_2S$ ). However, low to extra-high content of  $H_2S$  has been detected in 9 shale gas reservoirs in the ten years of exploration and development practice, and high to extra-high content of  $H_2S$  are often found in calcareous shale gas reservoirs. According to the sequential order of  $H_2S$  formation time, “natural geological process” and “anthropogenic cause” are regarded as two major causes for the occurrence of  $H_2S$  in shale play. The former focuses on demonstrating the residue or migration of primary  $H_2S$  in gas reservoirs as a result of the natural geological processes, while the latter emphasizes that the introduction of microorganisms and chemical substances by field operations (such as drilling, hydraulic fracturing) can result in the formation and emergence of secondary  $H_2S$  after multiple processes under the complex downhole conditions. The proposal of “anthropogenic cause” has shed new light on the occurrence of  $H_2S$  in shale gas reservoirs, but has not received much attention till now. Meanwhile, the mutually exclusive and complementary relationships between “natural geological process” and “anthropogenic cause” have not yet been clarified. Furthermore, the research of evaluating the primary supply capacity of  $H_2S$  in shale gas reservoirs shall be carried out in the future. Meanwhile, it is required to deeply explore and establish the genesis identification criteria and output prediction system of epigenetic  $H_2S$  based on field production data, so as to deepen the understanding of the genetic mechanism of  $H_2S$  in shale gas reservoirs, thus providing a theoretical support for subsequent exploration and development of shale gas.

**Key words:** hydrogen sulfide; shale gas reservoir; natural geological process; anthropogenic cause; microorganism; chemical substances; primary supply capacity

引用:李乐,胡远清,彭小桂,王伟,余浩宇,崔亚圣.页岩气藏中硫化氢成因研究进展[J].石油学报,2024,45(2):461-476.

Cite:LI Le, HU Yuanqing, PENG Xiaogui, WANG Wei, YU Haoyu, CUI Yasheng. Research progress of hydrogen sulfide genesis in shale gas reservoirs[J]. Acta Petrolei Sinica, 2024, 45(2): 461-476.

硫化氢具有极强的毒性和腐蚀性,对人身健康、油气作业设备及生态环境等均能产生不可逆的侵害。硫化氢在天然气勘探开发过程中常引发关注,相应的安

全防范措施贯穿于钻井、测井、录井、采气、集气及输气的全部作业流程中。天然气中硫化氢的成因研究是预测含硫化氢天然气分布、辅助评估风险安全<sup>[1]</sup>及优化

基金项目:湖北省自然科学基金项目(2022CFB490)和湖北省地质局科技项目(KJ2023-4)资助。

第一作者:李乐,男,1985年8月生,2015年获中国地质大学(武汉)博士学位,现为湖北省地质科学研究所副研究员,主要从事非常规油气地质相关研究。Email: santali2005@gmail.com

通信作者:崔亚圣,男,1994年1月生,2018年获中国石油大学(北京)硕士学位,现为湖北省地质科学研究所助理工程师,主要从事石油与天然气地质相关研究。Email: yashengcui@163.com

防治措施的基础。前人在碳酸盐岩型<sup>[2-6]</sup>和碎屑岩型<sup>[7-8]</sup>2类常规气藏中已开展过大量与硫化氢相关的地质研究,并得到“高含量硫化氢均在碳酸盐岩储集层中,碎屑岩储集层中的硫化氢含量大多低于民用标准”的重要认识<sup>[1]</sup>。对于以页岩气藏为代表的非常规气藏,传统观点认为其是一种不含或微含硫化氢的“甜气”型气藏<sup>[9]</sup>。然而,伴随着“页岩气革命”全球影响力的加深,据多个页岩气区报道,其页岩气中含有“未料想到的”低—特高含量级别的硫化氢,如在鄂尔多斯盆地延长组页岩解吸气中检测出含量为0.00136%的硫化氢<sup>[10]</sup>、四川盆地长宁区块五峰组—龙马溪组的产出气中出现1%的硫化氢<sup>[11]</sup>、阿拉伯联合酋长国 Rub' Al-Khali 盆地 Diyah 页岩区带的页岩气井返排液中带出了高达10%的硫化氢<sup>[12]</sup>等。这些硫化氢产出的报道普遍较为零散且不易检索;同时,在全球性页岩气藏(38个盆地76套地层)的天然地球化学特征综合研究中也仅提到“硫化氢在页岩气藏中并不常见”<sup>[13]</sup>。目前,含硫化氢页岩气的地质特征尚缺乏系统汇总和归纳。对于页岩气藏中的硫化氢成因,国外学者从“地质天然”<sup>[14-15]</sup>和“施工人造”<sup>[16-21]</sup>两个视角进行了探讨;中国学者仅在川南地区五峰组—龙马溪组的页岩

气中发现了中含量级别的硫化氢<sup>[22]</sup>,报道了存在热化学硫酸盐还原(TSR)作用的地质证据<sup>[23]</sup>,但相关专题研究仍匮乏且研究倾向偏重于围绕“地质天然”视角。“施工人造”硫化氢认识的提出使得常规气藏中硫化氢的经典成因<sup>[7,24-25]</sup>不再完全适用于解读页岩气藏中硫化氢的形成,但该观点目前尚未引起中国研究者的重视。鉴于此,笔者在分析前人的全球页岩气地球化学特征综合研究成果<sup>[13]</sup>的基础上,首先剔除了原研究中列入的非典型的页岩气储层,并补充了未纳入的新的页岩气储层,随后对从全球28个盆地的51套页岩地层中获取的天然地球化学组分进行了详细筛查,系统汇总了现有含硫化氢页岩气藏的分布情况和基础地质特征并进而对有关页岩气藏中硫化氢的成因假说进行归纳,以期补充与完善中国天然气藏中硫化氢的成因体系,并对页岩气藏勘探开发过程中硫化氢的预防及治理等相关方面的研究提供助力。

## 1 含硫化氢页岩气藏的分布与地质特征

来自全球28个盆地51套页岩地层中的天然气组分特征<sup>[9-12,14,26-65]</sup>显示(表1):8套页岩地层的井口气中检测出了硫化氢;1套页岩地层(延长组)的岩心解

表1 全球页岩气藏中硫化氢产出情况

Table 1 Production of hydrogen sulfide in global shale gas reservoirs

| 地层          | 未出现硫化氢的页岩地层   | 检测样品类型   | 出现硫化氢的页岩地层  | 检测样品类型  |
|-------------|---|--|---|---------|
| 古近系         | Anahuac 组 <sup>[26]</sup>   | 解吸气  |   |         |
| 白垩系         | Toolebuc 组 <sup>[27-28]</sup> ; Pierre 组 <sup>[29]</sup>  | 解吸气 <sup>[27-28]</sup> 、井口气 <sup>[29]</sup>            | Eagle Ford 组 <sup>[14,30]</sup>                               | 井口气     |
| 侏罗系         | 密街组 <sup>[31]</sup> ; 新河组 <sup>[31]</sup> ;<br>Vaca Muerta 组 <sup>[32]</sup> ; Lajas 组 <sup>[32]</sup> ;<br>Los Molles 组 <sup>[32]</sup> ; Precuyo 群 <sup>[32]</sup> ;    | 解吸气 <sup>[31]</sup> 、泥浆气 <sup>[32]</sup>               | Haynesville 组 <sup>[33-34]</sup> ;<br>Diyab 组 <sup>[12]</sup> | 井口气     |
| 三叠系         | 白碱滩组 <sup>[35]</sup> ; 自流井组 <sup>[36]</sup> ;<br>Montney 组 <sup>[37]</sup>  | 解吸气 <sup>[35]</sup> 、井口气 <sup>[36-37]</sup>            | 延长组 <sup>[10,38]</sup>  | 解吸气、井口气 |
| 二叠系         | 山西组 <sup>[39-40]</sup> ; 太原组 <sup>[39]</sup> ;<br>Wolfcamp 组 <sup>[41]</sup> ; Tierberg 组 <sup>[42]</sup> ;<br>Collingham 组 <sup>[42]</sup> ; Whitehill 组 <sup>[42]</sup> | 解吸气 <sup>[39-40,42]</sup> 、<br>泥浆气和罐顶气 <sup>[41]</sup> |   |         |
| 石炭系         | 本溪组 <sup>[39]</sup> ; 克鲁克组 <sup>[43]</sup> ;<br>Bowland 组 <sup>[44]</sup> ; Caton 组 <sup>[44]</sup> ;<br>Crossdale 组 <sup>[44]</sup> ; Hodder 组 <sup>[44]</sup>           | 解吸气  | Barnett 组 <sup>[9,45]</sup>                                   | 井口气     |
| 泥盆系—<br>石炭系 | Woodford 组 <sup>[46]</sup> ;<br>New Albany 组 <sup>[47-49]</sup>   | 解吸气  |   |         |
| 泥盆系         | Antrim 组 <sup>[50-51]</sup> ; Harrell 组 <sup>[52]</sup> ;<br>Hurong 段 <sup>[52]</sup> ; Marcellus 组 <sup>[53]</sup>   | 井口气  | Muskwa-Otter Park 组;<br>Evie 组 <sup>[54]</sup>                | 井口气     |
| 志留系         | Rastrites 组 <sup>[55]</sup>   | 解吸气  |   |         |
| 奥陶系—<br>志留系 |   |  | 五峰组—龙马溪组 <sup>[11,22,56]</sup>                                | 井口气     |
| 奥陶系         | Nicolet 组 <sup>[57]</sup> ; Lotbinière 组 <sup>[57]</sup> ;<br>Les fonds 组 <sup>[57]</sup> ; Almelund 组 <sup>[55]</sup> ;<br>Tøyen 组 <sup>[55]</sup>                       | 解吸气  | Utica 组 <sup>[58-59]</sup>                                    | 井口气     |
| 寒武系—<br>奥陶系 | Allum 组 <sup>[55]</sup>   | 解吸气  |   |         |
| 寒武系         | 牛蹄塘组 <sup>[60-61]</sup> ; 筇竹寺组 <sup>[62]</sup>  | 解吸气  |   |         |
| 上元古界        | 陡山沱组 <sup>[63]</sup>  | 解吸气  |   |         |
| 中元古界        | Kyalla 组 <sup>[64-65]</sup> ; Velkerri 组 <sup>[64]</sup>  | 解吸气  |   |         |

吸气和井口气中均检测出了硫化氢;其余42套页岩地层中未见到硫化氢产出记录。在未报道硫化氢出现的页岩地层中,30套地层(约占70%)送出检测的天然气样品为岩心解吸气,其余12套地层(约占30%)送出检测的天然气样品为井口气、泥浆气和罐顶气。

含硫化氢页岩气藏在奥陶系—志留系、泥盆系、石炭系、三叠系、侏罗系和白垩系中均有出现,并未局限于某个地层<sup>[9-12,14,30,33,54,66-83]</sup>(表2)。页岩地层埋藏深度范围广,介于500~6000m,除三叠系延长组为湖相沉积外,其余页岩地层均为海相沉积。页岩地层的岩石类型以硅质型(硅质、黏土质—硅质、钙质—硅质)为主,少数地层为钙质型(如Eagle Ford组和Diyab组)和黏土质型(如延长组)。页岩中总有机碳(TOC)含量普遍大于2%,为高碳—富碳类型,有机质类型整体为I—II型,热演化程度[以镜质体反射率( $R_o$ )为指

标]进入了成熟—过成熟阶段,储层温度为65~200℃。各页岩储层中获得的硫化氢的含量为0.00136%~10.00000%,甚至大于10%,依据检测出硫化氢的最大含量,Eagle Ford组和Diyab组的页岩气藏可归入高一特高含硫类型,五峰组—龙马溪组页岩气藏为中含硫类型,其余气藏均为低含硫类型。值得一提的是,在一些气藏或气井中,产气初期并未检测到硫化氢,随着生产时间的增长,硫化氢以“延迟产出(delayed onset)”为特点<sup>[16]</sup>开始在产出气中出现,其含量也随之变化,如Haynesville页岩区带中的几口钻井在完成施工作业并投入生产约两年后开始出现了低含量的硫化氢<sup>[84]</sup>;涪陵地区五峰组—龙马溪组页岩气藏早期报道的硫化氢最大含量仅为0.005%<sup>[56]</sup>,而近期则发现该参数值达到了0.56%(表2);Barnette页岩和Eagle Ford页岩区带内同样也有类似情况的报道<sup>[14,16]</sup>。

表2 国内外含硫化氢页岩气藏基础地质特征

Table 2 Basic geological characteristics of global H<sub>2</sub>S-bearing shale gas reservoirs

| 地层<br>(构造单元及产地)   | 埋深/m          | 页岩类型             | 硅质矿物<br>含量/%       | 黏土矿物<br>含量/%       | 碳酸盐矿物<br>含量/%     | 有机质<br>类型                            | TOC/%            | $R_o$ /%        | 储层温度/<br>℃ | 硫化氢<br>含量/%                | 参数来源  |
|---|---------------|------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------|-----------------|------------|----------------------------|---|
| 五峰组—龙马溪组<br>(四川盆地威远地区)  | 2000~<br>4000 | 硅质               | 39.8~<br>64.8      | 18.0~<br>44.8      | 6.8~<br>16.9      | I—<br>II <sub>1</sub>                | 2.1~<br>8.1/3.2  | 2.1~<br>3.0     |            | 0~<br>0.53/0.17            | 硫化氢含量<br>据文献[11],<br>其他参数数据<br>文献[66-68]    |
| 五峰组—龙马溪组<br>(四川盆地长宁地区)  | 2300~<br>3200 | 钙质—硅质、<br>黏土质—硅质 | 45.7               | 10.3~<br>52.8/30.5 | 0~<br>43.2/20.5   | I—<br>II <sub>1</sub>                | 1.9~<br>7.3/4.0  | 2.3~<br>2.8/2.5 |            | 0.45~<br>1.00/0.76         | 硫化氢含量据<br>文献[11],<br>其他参数数据<br>文献[69-71]    |
| 五峰组—龙马溪组<br>(四川盆地昭通地区)  | 500~<br>2600  | 硅质、黏土<br>质—硅质    | 38.9               | 32.0               | 13.0              | II <sub>1</sub>                      | 0.2~<br>9.0/2.6  | 2.0~<br>3.1/2.4 |            | 0~<br>0.57/0.34            | 硫化氢含量<br>据文献[11],<br>其他参数数据<br>文献[72-73]    |
| 五峰组—龙马溪组<br>(四川盆地涪陵地区)  | 2150~<br>3150 | 硅质               | 31.0~<br>70.6/44.4 | 16.6~<br>49.1/34.6 | 5.4~<br>34.5/10.0 | I—<br>II <sub>1</sub>                | 1.0~<br>5.9/3.6  | 2.2~<br>3.1/2.6 |            | 0~<br>0.56/0.11            | 硫化氢含量据<br>文献[11],<br>其他参数数据<br>文献[74]       |
| 五峰组—龙马溪组<br>(四川盆地威远区块)  | 3550~<br>3880 | 黏土质、黏<br>土质—硅质   | 21.0~<br>70.0/38.0 | 18.0~<br>61.0/40.0 | 2.0~<br>51.0/18.2 | I—<br>II <sub>1</sub>                | 2.1~<br>5.4      | 2.2~<br>2.8     |            | 0.62~<br>0.80/0.73         | 硫化氢含量<br>据文献[11],<br>其他参数数据<br>文献[75]       |
| 延长组<br>(鄂尔多斯盆地<br>富县地区)                                       | 1290~<br>1365 | 硅质—<br>黏土质       | 42.0               | 22.0~<br>65.0/44.9 | 2.0~<br>22.0/9.1  | I—<br>II                             | 0.5~<br>11.7/4.7 | 0.7~<br>1.3     |            | 0~<br>0.00136              | 硫化氢含量及<br>其他参数数据<br>文献[10]                  |
| Eagle Ford组<br>(Western Gulf 盆地)                              | 1200~<br>3050 | 钙质               | 15.0               | 15.0               | 60.0              | II                                   | 2.0~<br>8.5/2.8  | 0.8~<br>1.6/1.2 | 104~171    | 0.004~<br>4.000或<br>>4.000 | 硫化氢含量据<br>文献[30,76],<br>其他参数数据<br>文献[77-78] |
| Barnett组<br>(Fort Worth 盆地<br>Newark East 地区)                 | 2000~<br>6000 | 硅质               | 45.0               | 25.0               | 15.0              | II                                   | 3.0~<br>12.0/3.7 | 0.9~<br>2.1/1.6 | 65~82      | >0.01                      | 硫化氢含量据<br>文献[9],其<br>他参数数据<br>文献[77,79]     |
| Haynesville组<br>(North Louisiana Salt 盆地<br>DeSoto Parish 地区) | 3200~<br>4100 | 黏土质—<br>硅质       | 30.0               | 30.0               | 20.0              | II                                   | 0.5~<br>4.0/3.0  | 1.2~<br>2.4/1.5 | 120~200    | 0~<br>0.025                | 硫化氢含量据<br>文献[33],其<br>他参数数据<br>文献[14,33,77] |
| Muskwa-Otter Park组<br>(Horn River 盆地)                         | 1900~<br>3100 | 硅质、黏土<br>质—硅质    | 48.0               | 26.0               | 17.0              | II                                   | 2.6              | 2.2~2.8         | 80~160     | 0~<br>0.10                 | 硫化氢含量据文<br>献[54],其他参<br>数数据文献[54,80]        |
| Evie组<br>(Horn River 盆地)                                      |               | 硅质               | 62.0               | 13.0               | 22.0              |                                      | 4.3              |                 |            | 0~<br>0.10/0.07            |   |
| Diyab组<br>(Rub'Al-Khali 盆地<br>Abu Dhabi 地区)                   | 3758~<br>4115 | 钙质               |                    |                    | 44~<br>96/85      | II <sub>1</sub> —<br>II <sub>2</sub> | 0.04~<br>5.75    | 1.2~<br>1.6     | 约166       | >10.0                      | 硫化氢含量据<br>文献[12],<br>其他参数数据<br>文献[12,81-83] |

注:“/”后为平均值。

## 2 页岩气藏中硫化氢的成因假说

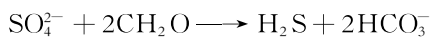
前人对 Haynesville 组、Eagle Ford 组、Barnett 组、Evie 组和 Utica 组等页岩地层内的硫化氢成因进行了初步探讨,其中,认为 Haynesville 组和 Eagle Ford 组页岩地层中的硫化氢存在多种成因。按照施工作业对硫化氢产生的影响,有 2 种观点:一种认为硫化氢的出现单纯与施工前的地质因素密切相关,另一种则强调钻井和水力压裂施工是硫化氢出现的主因。鉴于此,笔者按照“地质天然”(原生)和“施工人造”(后生)2 类硫化氢的形成时间的差异对现有的成因假说进行分类与归纳。

### 2.1 “地质天然”型硫化氢成因

在烃源岩生、排烃演化过程中,细菌硫酸盐还原(BSR)作用、热分解(TDR)作用以及 TSR 作用<sup>[8,25]</sup>在探讨常规天然气藏中硫化氢的成因时已被广泛提及,这 3 类作用机制也被用于解读页岩气藏中硫化氢的出现。除此之外,若页岩气藏与其下部含硫化氢的常规天然气藏之间存在连通断层,那么页岩气藏的局部区域也可以出现硫化氢富集的现象(Eagle Ford 组页岩层中的高含硫化氢井区)。

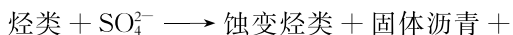
#### 2.1.1 TSR 作用与 BSR 作用的混合机制

在低温( $<60\text{ }^{\circ}\text{C}$ )成岩环境中,富有机质和硫酸盐的沉积物进入沉积界面以下数毫米或数米后即能脱离与氧气的接触,细菌硫酸盐的异化还原作用在此情况下能够快速发生并产出硫化氢<sup>[85-86]</sup>,具体化学反应式为:



该反应过程中,硫酸盐还原菌以硫酸根离子作为电子受体并通过硫酸盐呼吸获取新陈代谢能量<sup>[87]</sup>。由于高浓度硫化氢对硫酸盐还原菌自身具有一定的毒害能力,该机制所产出的硫化氢含量一般低于 5%<sup>[85]</sup>。

当沉积地层演化至高温( $100\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $100\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ )成岩环境后<sup>[85]</sup>,岩石中的硫酸盐与烃类或有机质之间能够发生 TSR 作用,硫酸盐被还原为硫化氢,烃类与有机质则被氧化成二氧化碳等产物<sup>[85]</sup>,具体化学反应式为:



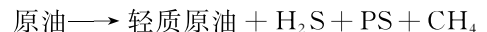
通常,TSR 作用被视为气藏中能够出现高含量(5%~10%)硫化氢的主要机制<sup>[88-89]</sup>。

上述 2 种作用的混合机制可用于解释 Haynesville 组深层高温( $120\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ )高压(70 MPa)页岩气藏中硫化氢的成因<sup>[14]</sup>。该气藏曾受白垩纪区域深层岩浆热液侵入的影响,产出的硫化氢中硫同位素值( $\delta^{34}\text{S}$  为 16‰~18‰)与下伏 Werner 组硬石膏中  $\delta^{34}\text{S}$ (15‰~18‰)

高度相似,这种相似性主要是由 TSR 作用造成。此外,少量硫化氢样品中的  $\delta^{34}\text{S}$ (-20‰~-9‰)与页岩中草莓状黄铁矿的  $\delta^{34}\text{S}$  在相似范围内,由于 BSR 作用过程中硫化氢转化为黄铁矿时发生的硫同位素分馏可忽略不计<sup>[90]</sup>,由此推断初始沉积物在沉积过程中发生的 BSR 作用也会对硫化氢的产出有所贡献。

#### 2.1.2 TDR 作用机制

原油和干酪根中的硫、氮和氧等杂原子化合物在有有机质热演化过程中会发生热分解,其中,含硫的杂原子化合物以硫化氢的形式分解出来,该过程中的伴生产物还包括多硫化物(PS)、干气和凝析气等<sup>[85]</sup>,具体化学反应式为:



因有机硫含量相对有限且不能完全转化,由该作用产生的硫化氢含量一般低于 3%<sup>[89]</sup>。Eagle Ford 页岩区带的部分井区中产出的硫化氢可由该机制进行成因解释<sup>[14]</sup>。区带内页岩中的干酪根为富硫的 II 型干酪根,干酪根/沥青中的硫元素含量最高可达 3%。部分井产出气中硫化氢的  $\delta^{34}\text{S}$ [(-6±2)‰]与干酪根的  $\delta^{34}\text{S}$ (-8‰~-6‰)分布较为一致。通常,由含硫的杂原子化合物热分解产出的硫化氢的  $\delta^{34}\text{S}$  与原油/干酪根的  $\delta^{34}\text{S}$  接近<sup>[90]</sup>,由此认为烃源岩内干酪根原地热演化过程中的裂解产物可能与硫化氢的产出密切相关。

#### 2.1.3 高含硫化氢天然气上侵作用机制

该类成因的硫化氢以德克萨斯州麦克马伦县 Eagle Ford 组页岩层内钻遇的高含硫化氢( $>4\%$ )井区为代表<sup>[15]</sup>,区内其他钻井在该页岩中获得的硫化氢含量普遍低于 1%。初产的 30 d 内井筒中硫化氢的浓度便已达到较高水平,表明钻井、完井前地层内即含有硫化氢。钻前、钻后三维地震解释以及钻井过程中均未发现高含硫化氢井区周边存在断层,但后期采集的微地震数据显示存在切穿高含硫化氢井的深部断层,该断层沟通了 Eagle Ford 组页岩层、深部 Edwards 组灰岩层以及灰岩层底部的 LouAnn 组盐层单元(图 1)。其中,高含硫化氢井区所在位置下部 Edwards 组灰岩层的地层温度高于  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,同时该套灰岩层自身为一套油气产层;此外,LouAnn 组盐层顶部发育的硬石膏岩能够提供丰富的硫酸根离子。Edwards 组地层内具备 TSR 作用发生的温度、烃类以及溶液离子等全部基础条件,层内形成的硫化氢可沿着天然断层进入到上部页岩层中并造成硫化氢在局部区域形成富集。值得一提的是,该研究中也提出存在深部硫酸盐卤水进入到 Eagle Ford 组页岩地层中直接发生原地 TSR 作用的可能,但因资料有限,并未对其进一步分析。

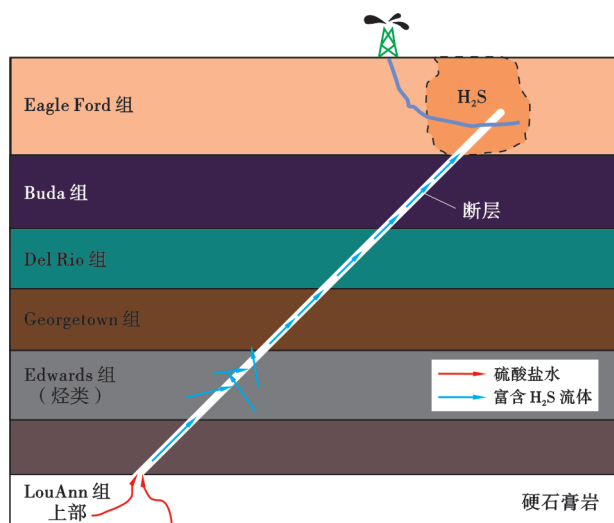


图1 Eagle Ford组页岩层中硫化氢潜在运移路径  
(据文献[15]修改)

Fig. 1 Potential migration pathway of  $H_2S$  in Eagle Ford shale

## 2.2 “施工人造”型硫化氢成因

早期研究已证实常规油藏和稠油油藏在开发过程中可能因施工因素产出硫化氢。其中,常规油藏开采中常采用的水驱增产过程会促使BSR作用的发生<sup>[91]</sup>,稠油油藏开采中采用的高温蒸汽吞吐驱和蒸汽驱则会致使含硫化合物发生水热裂解作用以及诱发TSR作用<sup>[92-93]</sup>。以上反应中,原油可提供细菌生长的必要碳源,并且可作为水热裂解作用与TSR作用发生的必要反应物;油藏水驱用水提供了细菌来源以及细菌新陈代谢所需的硫酸根离子,稠油油藏地层水也提供了TSR作用所必需的硫酸根离子。页岩气藏虽然不像稠油油藏与常规油藏那样拥有丰富的液态烃和充足的地层水,但在施工作业过程中,大量进入钻井中的钻井液和压裂液可作为液态烃及地层水的替代物,从而促使以上几类硫化氢产出作用得以发生。

相较于常规钻井的直井段,页岩气水平井段的钻探让钻井液与目标页岩层有了更大的接触面积,促使钻井液能够更多地黏附及渗滤到页岩表面和内部。此外,水力压裂施工中通常会经井筒向目标页岩层中注入数千至数万立方米的压裂液,从而创造出更多的水-岩接触空间。其中,钻井液内会加入增重剂、降黏剂、井孔稳定剂、增稠剂、堵漏剂等添加剂<sup>[94]</sup>;压裂液中除主体部分(约98%)的水和砂(支撑剂)外,也会加入相对少量(约2%)的具备不同功效的多类别添加剂<sup>[95]</sup>,包括胶凝剂、降阻剂、交联剂、除氧剂、pH值调节剂、阻垢剂、杀菌剂、破胶剂、酸液、阻蚀剂、铁控制剂、黏土稳定剂以及表面活性剂等<sup>[96]</sup>。这些添加剂中的不同有机物能够起到油藏中原油的作用,而无机盐则能够

提供必要的盐离子。2类施工用液的配制难以保证完全无菌化,当施工用液注入页岩地层后,添加剂中的复杂有机物和无机盐在细菌和温度作用下能够独立或联合地参与各类诱发硫化氢产出的地质作用。基于现场实例和室内实验模拟已提出的成因机制可概括为以下3种<sup>[14,16-20,33,97-101]</sup>(表3)。

### 2.2.1 钻井和水力压裂诱发细菌(硫代)硫酸盐还原(DFI-BSR)作用机制

各类细菌会在钻井和水力压裂过程中进入井下,压裂液中虽会加入杀菌剂尝试灭除细菌,但具备硫化氢产出能力的细菌仍能在井下复杂环境中存活并出现在返排液内<sup>[33,102]</sup>。在糖基高分子化合物和其他有机化合物等营养物质的充沛供给下,细菌能够大量增殖并快速诱发出硫化氢,主要途径包括硫酸盐还原作用和硫代硫酸盐还原作用。

#### (1) 硫酸盐还原菌增殖诱发BSR作用

钻井液和压裂液用水是细菌进入井下的主要源头。在德克萨斯州中北部Barnett组页岩气井配制钻井液的用水(源自Trinity River水层)中几乎未检测出硫酸盐还原菌,但钻至目的层后的循环钻井液中硫酸盐还原菌含量明显增加,介于 $2.3 \sim 1\,100\,000.0$ 个/g或更多,硫酸盐还原菌含量的增多是造成井中产出硫化氢的主因<sup>[79]</sup>。此外,Barnett组页岩气井压裂液配制所采用的池塘水经细菌培养后硫酸盐还原菌的含量介于 $100 \sim 10\,000$ 个/mL,而水平井返排出黑水(black water)中的硫酸盐还原菌的含量为 $100\,000$ 个/mL,这表明硫酸盐还原菌在井下条件下能够生存且大量增殖,同时伴随该过程会产出微生物成因的硫化氢<sup>[97]</sup>。

BSR作用发生的温度主要介于 $0 \sim 80$ ℃,上限温度为 $110$ ℃<sup>[85]</sup>。但是,高于 $110$ ℃的井下环境并不能完全灭除硫酸盐还原菌等产硫化氢的细菌。在Horn River盆地Muskwa和Evie页岩区带中气井底部的温度分别为 $140$ ℃和 $175$ ℃,但二者的返排液内仍能检测到硫酸盐还原菌的存在<sup>[98]</sup>。在Haynesville页岩区带,气井底部高温条件下( $138 \sim 182$ ℃)同样能检测到产硫化氢细菌的DNA片段,且呈现出细菌含量随深度增加而降低的趋势。在这些高温极端条件下检测出的细菌种属并非为嗜热类型,其出现可能与井筒结垢所营造出的具有隔热和缓冲功效的微环境密切相关<sup>[33]</sup>。

在微生物培养实验中,钻井液中有有机聚合物等添加剂具有为微生物群落提供碳源和能量的能力,重晶石等含硫无机盐添加剂会促进产硫化氢细菌的生长<sup>[79]</sup>。压裂液中的瓜尔胶等高分子聚合物添加剂在室温( $15 \sim 25$ ℃)加压( $6.89$  MPa)的实验条件下显示出具有促进硫酸盐还原菌增殖和诱发形成硫化氢的能

力<sup>[17]</sup>。在装有高含量(硫酸根离子浓度为 15.70 mmol/L)和低含量(硫酸根离子浓度为 0.83 mmol/L)硫酸盐的生物反应器中分别注入瓜尔胶和接种硫酸盐还原菌(主要为 *Desulfosporosinus* 和 *Desulfobacteraceae*)后,均有硫化物(主要为硫化氢)产出(图 2),但前者产出的硫化物的最高浓度是后者产出的 10 倍。在停止注入瓜尔胶后 2 组生物反应器中的硫化物产量明显下降,表明瓜尔胶

在硫酸盐还原菌的增殖过程中可起决定性作用。

(2) 嗜盐厌氧菌增殖诱发 BSR 作用

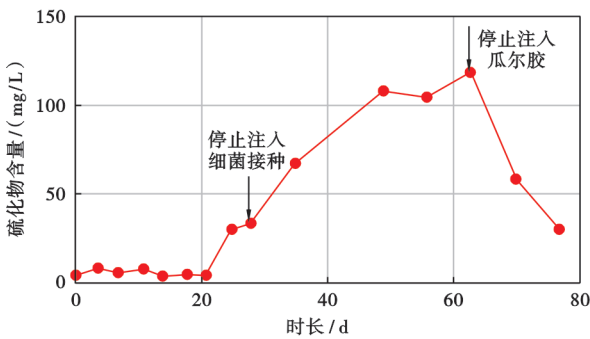
除了硫酸盐还原菌,嗜盐厌氧菌同样能够促成硫化氢的产生,但其主要对硫代硫酸盐进行生物化学还原作用,而非硫酸盐。

在美国德克萨斯州阿灵顿市周缘 Barnett 组页岩气井返排液中的微生物群落里,嗜盐厌氧菌属(*Halanaerobiales*)

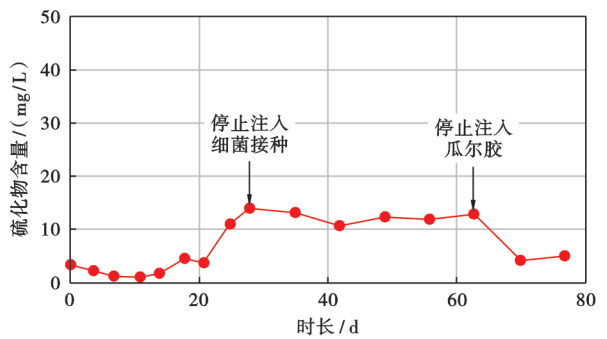
表 3 页岩气藏中“施工人造”硫化氢成因机制

Table 3 Basic information on mechanisms of H<sub>2</sub>S generated by operations in shale gas reservoirs

| 作用机理                   | 关键过程              | 关键物质              | 温度/℃        | pH 值    | 模拟实验反应物浓度    | H <sub>2</sub> S 产出量                   | H <sub>2</sub> S 产出特点 | 典型案例   |
|------------------------|-------------------|-------------------|-------------|---------|--------------|--|-----------------------|--|
| 钻井及水力压裂诱发细菌(硫代)硫酸盐还原作用 | 硫酸盐还原菌井下增殖        | 水溶性硫酸盐 + 瓜尔胶      | 21          | 7.1     |              |  |                       | 德克萨斯州中北部 Barnett 页岩气区带 <sup>[97]</sup>   |
|                        |                   |                   | ≤175        |         |              | ≤128 × 10 <sup>-6</sup>                |                       | Horn River 盆地中 Evie 页岩气区带 <sup>[98]</sup>  |
|                        |                   |                   | 138~182     |         | 15.70 mmol/L | 3.7~118.6 mg/L                         | 含量渐增                  | Haynesville 页岩气区带 <sup>[33]</sup>  |
|                        |                   |                   |             | 15~25   |              | 0.83 mmol/L                            | 1.1~12.6 mg/L         | (高含量硫酸盐组)  |
|                        | 嗜盐厌氧菌井下增殖         | 水溶性硫代硫酸盐 + 瓜尔胶    | 约 37        | 6.5~7.0 |              | (100~1900) × 10 <sup>-6</sup>          |                       | 德克萨斯州阿灵顿市周缘 Barnett 页岩气区带 <sup>[99]</sup><br>Appalachia 盆地 Utica 页岩气区带 <sup>[20]</sup> |
| 水力压裂诱发热化学硫酸盐还原作用       | 含硫添加剂水解物参与 TSR 反应 | 十二烷基硫酸钠           | 150~300     | ≤7      | 1.58 mol/L   | (0.084~69) × 10 <sup>-5</sup> mol      | 延迟产出                  | 室内模拟实验 <sup>[16]</sup>   |
|                        |                   | 过硫酸铵 + 戊二醛        | 200         | 约为 7    | 1.65 mol/L   | 52 × 10 <sup>-5</sup> mol              | 延迟产出                  | 室内模拟实验 <sup>[16]</sup>   |
|                        |                   | 过硫酸铵 + 乙二醇        | 200         | 约为 7    | 1.65 mol/L   | 28 × 10 <sup>-5</sup> mol              | 延迟产出                  | 室内模拟实验 <sup>[16]</sup>   |
|                        |                   | 过硫酸铵 + 丙炔醇        | 200         | 约为 7    | 1.65 mol/L   | 1.4 × 10 <sup>-5</sup> mol             | 延迟产出                  | 室内模拟实验 <sup>[16]</sup>   |
|                        | 不含硫添加剂参与 TSR 反应   | 戊二醛 + 水溶性硫酸盐      | 300         | 7       |              | 0.14 × 10 <sup>-5</sup> mol            | 延迟产出                  | 室内模拟实验 <sup>[16]</sup>   |
|                        |                   | 乙二醇 + 水溶性硫酸盐      | 200~300     | 7       |              | (0.0002~0.0005) × 10 <sup>-5</sup> mol | 延迟产出                  | 室内模拟实验 <sup>[16]</sup>   |
|                        | 压裂液用水参与 TSR 反应    | 水溶性硫酸盐            | ≥124        |         |              | ≤100 × 10 <sup>-6</sup>                | 含量渐增                  | Eagle Ford 页岩气区带高地温井区 <sup>[14]</sup>  |
| 水力压裂诱发添加剂热分解作用         | 不含硫添加剂参与 TDR 反应   | 甲醇 + 单质硫          | 100~175     | ≤7      | 6.17 mol/L   | (5.0~11.8) × 10 <sup>-5</sup> mol      | 延迟产出                  | 室内模拟实验 <sup>[98]</sup>   |
|                        |                   | 棉隆                | 125~200     | 约为 7    | 500 mg/L     | (34.1~34.8) × 10 <sup>-4</sup> mol     |                       | 室内模拟实验 <sup>[18]</sup>   |
|                        | 含硫添加剂参与 TDR 反应    | 甲基异噻唑啉酮           | 125~200     | 约为 7    | 500 mg/L     | (10.1~14.3) × 10 <sup>-4</sup> mol     |                       | 室内模拟实验 <sup>[18]</sup>   |
|                        |                   | 2-氨基-1,3,4-噻二唑    | 125~200     | ≤3      | 500 mg/L     | (1.5~2.7) × 10 <sup>-4</sup> mol       |                       | 室内模拟实验 <sup>[19]</sup>   |
|                        |                   | 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑 | 125~200     | ≤3      | 500 mg/L     | (2.1~3.2) × 10 <sup>-4</sup> mol       |                       | 室内模拟实验 <sup>[19]</sup>   |
|                        |                   | 五水合硫代硫酸钠          | 176.7~204.4 | 约为 10   | 998 mg/L     | (7~150) × 10 <sup>-6</sup>             |                       | 室内模拟实验 <sup>[101]</sup>  |
|                        |                   |                   |             |         | 3991 mg/L    | (100~260) × 10 <sup>-6</sup>           |                       |  |



(a) 生物反应器 1, 装有加入硫酸盐调节剂的淡水基质, 以玻璃珠填满



(b) 生物反应器 2, 装有低浓度的硫酸盐天然地表水, 以砂石填满

图 2 生物反应器中硫化物含量随时间的变化特征(据文献<sup>[17]</sup>修改)

Fig. 2 Variation of sulfide content with time in bioreactor



占绝对优势(64.4%~70.7%)<sup>[98]</sup>,分离出的嗜盐厌氧菌属(*Halanaerobium*)菌株在培养液中能够利用瓜尔胶等多糖聚合物进行代谢和快速增殖,并在硫代硫酸

盐存在时利用其作为电子受体发生还原作用产出硫化氢及醋酸盐等代谢产物(图 3);而硫酸盐即使存在于培养液中,也未发现其被利用的现象。

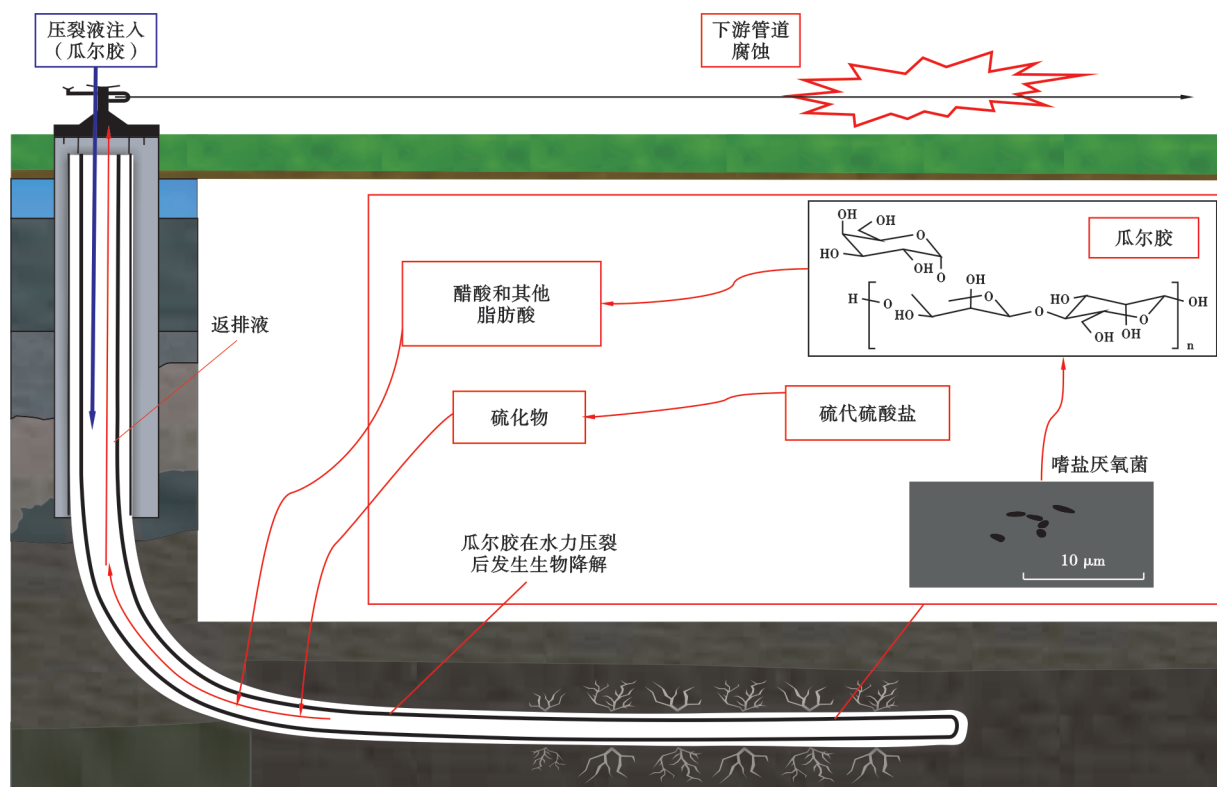
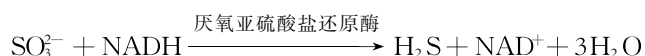
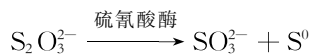


图 3 Barnett 组页岩水力压裂段硫化氢产出和腐蚀作用概念模式(据文献[97]修改)

Fig. 3 Conceptual model of H<sub>2</sub>S production and corrosion in hydraulically fractured section of Barnett shale

Appalachia 盆地 Utica 组页岩气井开井排液期间,嗜盐厌氧菌属(*Halanaerobium*)在返排液内含量迅速增加并长期(超过 100 d)保持着微生物群落中的绝对优势地位(近 100%)<sup>[20]</sup>,而硫酸盐还原菌则未被检测出。同时,返排液中硫代硫酸盐离子含量逐渐降低,硫化氢含量发生波动性地变化,返排液中  $\delta^{34}\text{S}$  呈渐增趋势,这些信息与嗜盐厌氧菌驱动硫代硫酸盐还原生成硫化氢的过程密切相关。此外,宏基因组数据和分离菌中均检测到了能联合促成硫代硫酸盐还原作用的硫氢酸酶以及厌氧亚硫酸盐还原酶,其参与的化学过程如下:



尽管并未检测到能将硫酸根离子转化为硫化氢的各类关键基因,2种酶的存也是嗜盐厌氧菌属(*Halanaerobium*)具备将硫代硫酸盐还原成硫化氢这一种固有属性的关键。井中有 2 个来源能够供给硫代硫酸根离子:①压裂液中的添加剂;②页岩基质发生水-岩反应过程中淋滤出的盐类物质<sup>[103]</sup>。当来源①中的离子被耗尽

后,来源②能够起到长期持续补充的作用。

### 2.2.2 水力压裂诱发热化学硫酸盐还原(FI-TSR)作用机制

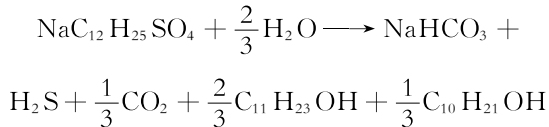
压裂液中的一些添加剂在井下并不稳定,适宜条件下会发生不同程度的水解,从而推动 TSR 作用的发生。此外,压裂液用水中含有的硫酸根离子,在井下高温条件下同样有可能促成 TSR 作用。上述因水力压裂而诱发的 TSR 作用会使得产出页岩气中的硫化氢表现出“延迟产出”和含量递增的特点。

#### (1) 含硫添加剂水解诱发 TSR 作用

这类添加剂包括常用的表面活性剂十二烷基硫酸钠(月桂醇硫酸酯钠)以及破胶剂过硫酸铵。

十二烷基硫酸钠在压裂液中起到降低表面张力和增强水液回采的作用,压裂液返排后,其能够残留于储层之中<sup>[21]</sup>。80℃条件下,十二烷基硫酸钠在 12h 内即能发生完全水解,同时提供 TSR 作用所需要的还原剂(十二烷醇)和氧化剂(硫酸氢根离子)。硫酸氢根离子能够与原地硫化氢发生反应形成单质硫和水,从而延迟原地硫化氢的产出;硫酸氢根离子启动 TSR 作用所需的活化能更低,其与十二烷醇的共同产出有利于

溶液体系中 TSR 作用的发生<sup>[104]</sup>。室内高压(15.1~37.2 MPa)热模拟实验中,十二烷基硫酸钠在 150 ℃ 温度下短时间内(40 h)内即能通过 TSR 作用产出硫化氢,反应温度的提升则能释放更多的硫化氢<sup>[16]</sup>,具体化学反应式为:



基于此机制,国外学者提出了一个简化模式以解释硫化氢的“延迟产出”现象(图 4):高温储层条件下,硫化氢在较短的时间段内即会开始产出并快速达到含量高峰,随后回落至原地储层的硫化氢含量水平;相对低温的储层条件下,硫化氢需要在较长的时间段内才能出现并逐渐达到含量高峰。在该反应中,压力的高低对硫化氢的产量无明显影响,整体表现为不受压力控制的液相过程<sup>[21]</sup>。同时,地层中存在的硫化物(以硫化物阴离子形式存在)能够起到催化剂的作用而加速该反应中硫化氢的生成。

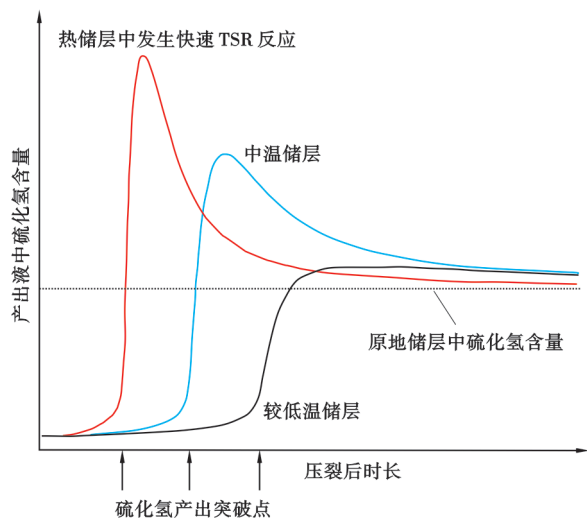


图 4 十二烷基硫酸钠水解和诱发 TSR 作用产出硫化氢的简化模式<sup>[16]</sup>

Fig. 4 H<sub>2</sub>S production model based on the hydrolysis of sodium dodecyl sulfonate and induced thermal sulfate reduction

类似十二烷基硫酸钠,破胶剂过硫酸铵同样也能够在水解后促成 TSR 作用的发生,但其仅提供作用所需的硫酸氢根离子。当溶液中存在还原剂(戊二醛、乙二醇和丙炔醇等压裂液添加剂)时,过硫酸铵和这些还原剂可在 200 ℃ 下短时间内(40 h)共同诱发 TSR 作用,并产出大量硫化氢<sup>[16]</sup>。

#### (2) 不含硫添加剂诱发的 TSR 作用

这类添加剂包括戊二醛和乙二醇,二者常作为杀菌剂和阻垢剂添加到压裂液中。室内高压(15.6~

32.7 MPa)热模拟实验中,当溶液体系中存在硫酸根离子时,2 种物质可在 300 ℃ 的中性环境中作为还原剂促成 TSR 作用的发生并产出硫化氢<sup>[16]</sup>,但当温度降低至 200 ℃ 时硫化氢的产量会发生明显降低,其中,戊二醛实验组中甚至未检测到硫化氢。

#### (3) 压裂液用水诱发 TSR 作用

Eagle Ford 页岩区带使用 Carizzo 组中的地层水作为压裂液用水,其中,硫酸根离子的含量约为  $400 \times 10^{-6}$ 。区带内高地层温度(124 ℃)的井区内产出的硫化氢的  $\delta^{34}\text{S}$ [(10 ± 2)‰]与压裂液用水的  $\delta^{34}\text{S}$ [(8 ± 2)‰]相近<sup>[14]</sup>,与区带内脉型石膏的  $\delta^{34}\text{S}$ [(-6 ± 2)‰]差异明显。同时,硫化氢产量达到最大值后逐渐下降,与之对应的是水溶性硫酸盐的大量消耗(图 5)。在高温背景和原地存在液态烃(凝析气藏)的条件下,井内硫化氢的出现与压裂液带入的硫酸根离子所诱发的 TSR 作用密切相关。

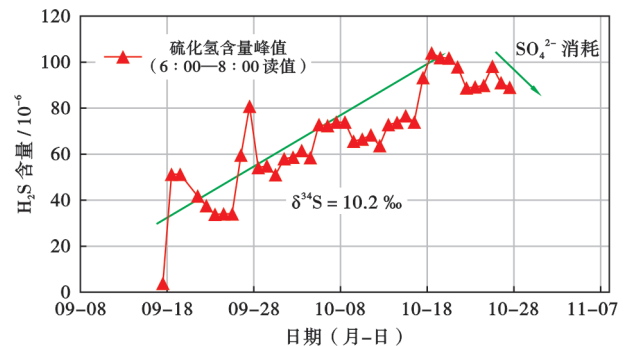


图 5 Eagle Ford 页岩气区带中硫化氢产出量随时间的变化特征(据文献[14]修改)

Fig. 5 Variation of H<sub>2</sub>S production with time in Eagle Ford shale play

#### 2.2.3 水力压裂诱发添加剂热分解(FI-TDR)作用机制

压裂液中不同类别的添加剂在进入井下后因温度的升高会直接或间接地发生分解而产出硫化氢。几种不含硫的添加剂及含硫添加剂在室内模拟实验中已经被证实可以通过 FI-TDR 作用机制产出硫化氢。

##### (1) 不含硫添加剂发生 TDR 作用间接产出

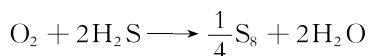
醇类被广泛用作阻蚀剂或阻垢剂等添加剂的溶剂组分<sup>[95-96]</sup>,以甲醇为代表的醇类在热模拟实验中(温度为 100~175 ℃,压力为 5.5~17.2 MPa,pH 值为 7)可与掺杂在溶液中的单质硫在 100 ℃ 时便发生脱氢反应,生成硫化氢与二氧化碳<sup>[100]</sup>,具体化学反应式为:



在该过程中,温度升高,硫化氢产量会明显提升,pH 值降低也会加速反应的进行;盐度升高所带来的离子对和副盐效应会协同致使硫化氢产量降低,该现象随 pH 值的降低会更为明显。



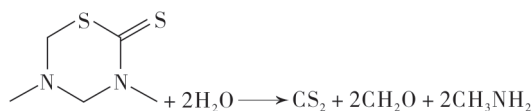
地层条件下,单质硫可经原地硫化氢或硫化物在压裂液中经溶解氧的氧化作用而形成<sup>[100]</sup>,具体化学反应式为:



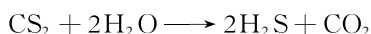
该反应中所形成的单质硫会暂时性地阻滞原地硫化氢的产出,水力压裂诱发 TSR 作用所生成的硫化氢同样也会受到阻碍,但在其与醇类物质进一步发生脱氢反应后又会重新以硫化氢的形式进入到产出气中,造成产出气中硫化氢浓度在长时间内无明显增加。

(2) 含硫添加剂发生 TDR 作用直接产出

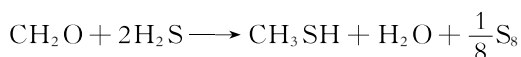
这类添加剂包括杀菌剂、阻蚀剂及除氧剂。3,5-二甲基-1,3,5-噻二嗪烷-2-硫酮(棉隆)和甲基异噻唑啉酮这2种含硫杀菌剂在热模拟实验中会分解产出硫化氢<sup>[18]</sup>。在温度为125~200℃、压力为8~20 MPa的中性(pH值≈7)实验环境中,棉隆在125℃时即会快速水解出二硫化碳、甲醛以及一甲胺,具体化学反应式为:



生成的二硫化碳会进一步水解生成硫化氢和二氧化碳,具体化学反应式为:

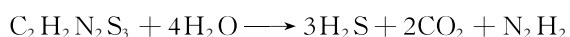


同时生成的部分硫化氢会被甲醛所吸收,而形成甲硫醇和单质硫,具体化学反应式为:



酸度、压力和盐度对该实验过程中发生的一系列化学反应均无明显的影响。甲基异噻唑啉酮在该温度条件下同样也会水解出硫化氢及二氧化碳,但因其动力学稳定性较高,发生完全分解所需的时间要长于棉隆,同时盐度的升高会在一定程度上阻碍该反应的发生。

2-氨基-1,3,4-噻二唑(ATD)和2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(DMDT)这2种阻蚀剂在热模拟实验中也能分解产出硫化氢<sup>[19]</sup>。在温度为125~200℃、压力为8~20 MPa的酸性(pH值≈3)实验环境中,ATD和DMDT在125℃时即可发生水解产出硫化氢,具体化学反应式为:



ATD产出的硫化氢含量略低于DMDT产出的硫化氢含量,酸性和咸水条件能够明显加速这2种物质的水解速率。页岩储层在进行注酸压裂时可满足该类环境需求,硫化氢可由这2条路径转化生成。但是,与表面活性剂等添加剂相比,基于阻蚀剂发生TDR作

用生成的硫化氢极少,可能并不会显著影响产出气中硫化氢的含量。

五水合硫代硫酸钠这类除氧剂在热模拟实验中也能够发生分解生成硫化氢<sup>[101]</sup>。在温度<176.7℃下,含该添加剂的压裂液中未观察到硫化氢的产出;当温度≥176.7℃时,硫化氢开始出现且其含量随温度和试剂用量的增加发生明显变化。其中,在176.7℃时,试剂用量为997.8 mg/L和3991.2 mg/L时分别能够产出 $7 \times 10^{-6}$ 和 $150 \times 10^{-6}$ 的硫化氢;在204.4℃时,相同用量的试剂则会分别产出 $100 \times 10^{-6}$ 和 $260 \times 10^{-6}$ 的硫化氢。

### 3 研究认识与讨论

同一套页岩地层在不同区域获取的硫化氢含量(Eagle Ford组和五峰组—龙马溪组页岩)和其同位素特征(Haynesville组和Eagle Ford组页岩)呈现明显的差异,这反映出单个页岩气藏中硫化氢的成因机制在平面上具有多样性。这种多样性可能与“施工人造”成因密切相关,而“地质天然”成因假说的可靠性则需要进一步地评估。

不同成因的硫化氢产出能力和后期留存能力共同决定着页岩气藏中硫化氢的含量表现。目前已知的控制硫化氢后期留存能力的因素包括<sup>[85]</sup>:①地层中铁、铅、锌和锰等金属元素的含量;②水动力条件;③硫化氢的氧化程度。其中,因素①能够对页岩气藏中硫化氢的含量产生较大影响,因素②和因素③的影响有限。页岩储层往往具有极低的渗透率,理论上,储层中形成的硫化氢难以以水溶液的形式经过强烈对流后迁出。此外,硫化氢的氧化主要局限于浅部低温成岩环境中,一旦进入深部埋藏条件后,页岩气藏内部往往处于缺氧环境,难以让形成的硫化氢被大量氧化。

高一特高含硫化氢页岩气主要出现在钙质页岩气藏中(表2),硫化氢在气井返排阶段和早期生产阶段即会出现,表明其在气藏未开发前便赋存其中;同时,钙质沉积物中极低的铁含量难以将硫化氢大量转化为黄铁矿<sup>[86]</sup>,形成的页岩气藏具备较强的硫化氢后期留存能力;此外,“施工人造”成因的案例中均未展现出如此高的硫化氢产出能力。以上3点共同指示着这些硫化氢为“地质天然”成因的产物,高含硫化氢天然气上侵作用和潜在的原地TSR作用为其主导成因机制。

针对“地质天然”成因中的高含硫化氢天然气上侵作用,麦克马伦县Edwards灰岩层内天然气中的硫化氢含量在平面上存在的较大差异降低了该作用机制的可靠性。该套灰岩层在县内8个区域所获得的硫化氢含量普遍低于1%,仅在1个区域获得了含量超过7%

的硫化氢<sup>[105]</sup>。在上覆 Eagle Ford 组页岩层的局部井区,要使井中产出的硫化氢含量达到 4% 及以上,这势必需要极高的偶然性。与此同时,深部富硫酸盐卤水顺断层上侵具有普遍性,由之促成原地 TSR 作用发生并带来高含量硫化氢的可能性相对更大,但这需要更为系统的同位素资料予以区分和论证。Diyab 组页岩岩心中仅见被方解石和黄铁矿完全充填的闭合裂缝<sup>[106]</sup>,而在该组下伏邻近地层中尚未发现特高含硫化氢(>10%)地层的发育,高含硫化氢天然气上侵作用机制可能不足以解释该气藏中硫化氢的出现。在各类“地质天然”成因机制中仅 TSR 作用具备极高的硫化氢产出能力,结合该套页岩所处的地层温度较高(表 2),同时又具有较强的硫化氢留存能力,TSR 作用可能是较为合理的解释,但作用所需的硫酸盐来源等问题仍需要进一步研究。

低一中含硫化氢页岩气主要见于硅质和黏土质页岩气藏中(表 2)。相较于钙质沉积物,以陆源碎屑为主的沉积物中往往赋存大量含铁矿物,在缺氧条件下产出的硫化氢可以在埋藏前后与含铁矿物发生反应并形成黄铁矿<sup>[86]</sup>,因此,此类页岩气藏中硫化氢后期留存能力较弱。沉积物和岩石中的铁元素仅在极少的实例中能够被完全转化成黄铁矿<sup>[86]</sup>,具备进一步转化和固定硫化氢的能力。这对“地质天然”型硫化氢有效留存在这类页岩气藏中形成了挑战,页岩气藏普遍发育的有机孔或能弱化地层中含铁矿物的影响,从而形成原生硫化氢的有效储集,但尚无研究证实这一推断,同时“施工人造”成因假说的提出使问题解读变得更为复杂。

针对“地质天然”成因机制中的 BSR 作用,其形成的硫化氢在沉积物浅一中埋藏阶段会快速转为黄铁矿、单质硫和有机硫等,或者从水中逃逸,难以发生大量聚集<sup>[89]</sup>;理论上,在经历漫长的成岩演化过程后该阶段形成的硫化氢难以留存在气藏中;结合 Haynesville 页岩气藏在开发过程中检测出的硫酸盐还原菌<sup>[33]</sup>,气藏中部分硫化氢与黄铁矿硫同位素间的相似性更可能是受“施工人造”成因机制中 DFI-BSR 作用影响的结果。针对“地质天然”成因机制中的 TDR 作用,Eagle Ford 组页岩层中的硫化氢与干酪根的硫同位素间存在相似性,结合该套钙质页岩缺少含铁矿物而具有较高的硫化氢后期留存能力,使得该作用机制具有较强的合理性。针对“地质天然”成因机制中的 TSR 作用,前人利用岩石学和同位素证据证明了该作用能够发生在陆源碎屑组成的页岩层中<sup>[107-109]</sup>,但气藏是否能够有效留存生成的硫化氢则尚缺实例验证;Haynesville 组页岩层中的硫化氢与下伏地层中硬石

膏的硫同位素的高度相似性可能反映出硫酸盐还原作用速率高于固体硫酸盐溶解速率<sup>[90]</sup>,符合原地 TSR 作用发生的同位素学特征;在 Eagle Ford 页岩层中,FI-TSR 作用过程中的含硫化合物间同样能够出现硫同位素的高度相似性<sup>[14]</sup>,该套页岩层中硫化氢的产生是由 TSR 作用还是 FI-TSR 作用主导还需进一步分析。五峰组—龙马溪组页岩层中虽已找到了 TSR 作用发生的岩石学证据<sup>[22]</sup>,但该作用机制在不同产区中是否具有普遍性尚有待明确。在涪陵和威远产区,早期<sup>[56,110]</sup>和近期<sup>[11]</sup>的报道中仅在少数井中显示存在硫化氢,多数井中硫化氢的含量为 0。2 个产区部分井的返排液内存在大量硫酸盐还原菌<sup>[111-112]</sup>,同时涪陵产区井底的温度普遍低于 110 °C<sup>[113]</sup>,尚不足以启动 FI-TSR 作用和 FI-TDR 作用,这些个别井中的硫化氢可能主要受 DFI-BSR 作用的控制而产生。在长宁、昭通和威荣产区,绝大多数井中均出现了硫化氢<sup>[11]</sup>,且其含量均明显超过了其他产区页岩气藏中硫化氢的含量(表 2)。长宁和威荣产区均存在硫酸盐还原菌的报道<sup>[114-115]</sup>,但昭通产区却未见同类报道<sup>[116]</sup>,DFI-BSR 作用在这 3 个产区可能能够发生但不再作为主导性的产出机制,也可能存在 TSR 作用,同时以现有资料和研究程度也难以完全排除 FI-TSR 作用和 FI-TDR 作用的影响。

## 4 存在问题与后续研究方向

页岩气藏是一类需要借助大规模人工改造才能取得经济开采价值的天然气藏,人工因素的介入催生了“施工人造”型硫化氢成因假说的提出,对传统“地质天然”型硫化氢成因假说形成了挑战,在丰富现有天然气藏中硫化氢成因体系的同时,使得部分页岩气藏中产出的硫化氢存在了从源头上展开人为调控的潜在可能性。2 类成因假说已初步回答了页岩气藏中为什么会产出硫化氢以及为什么硫化氢会表现出“延迟产出”的现象,但是现有成因假说中所提供的关键证据尚有待商榷,在进一步具体指导现场硫化氢防治方面亦有欠缺。笔者对进一步完善假说所牵涉的科学问题及后续研究方向进行了归纳。

### 4.1 页岩气藏中硫化氢的原生供给能力评价

“地质天然”型硫化氢成因假说预设了未开发的页岩气藏内即能含有较高浓度的硫化氢,但目前大部分证据来源于可能受到“施工人造”影响的产出气中的硫化氢的地质信息。同样地,部分“施工人造”型硫化氢成因假说的提出是以气藏中原本存在“地质天然”型硫化氢为前提的。产出气中的硫化氢可能是一种多成因的混合产物,除了在一些典型的高一特高含硫化氢页岩气藏中硫化氢的主导性成因可以明确为“地质天然”

型外,绝大多数低一中含硫化氢气藏中其成因均存在着多解性,明确页岩气藏内原生硫化氢含量的高低由此成为回答其成因问题的关键。岩心解吸气受人工影响较小,或可用于反映硫化氢的原生供给能力。现有研究仅在延长组页岩的解吸气中获取了硫化氢且其含量远低于产出气中硫化氢的平均含量(表1),其他页岩层的解吸气中虽未见硫化氢出现的报道,但这并不足以排除这些储层自身即可赋存相对高含量的原生硫化氢。这是由于页岩解吸气的采集常采用“排水法”,该方法获取的天然气样品中硫化氢已大量溶于水中,从而致使分析仪器难以将之检测出来;此外,不同检测方法在天然气样品用量和硫化氢检测限等方面存在差异,方法选取不当同样也会造成硫化氢无法检测出来。因此,未来工作应针对性地调整解吸气的采集方式和流程,同时选用适宜的分析测试方法对硫化氢原生供给能力进行评价。

#### 4.2 页岩气藏中后生硫化氢的成因判别标志和产出预测

伴随页岩气勘探开发逐步走向深层,页岩气井的井底温度也在不断升高,国外 Haynesville 页岩气区带的井底最高温度接近 200 °C(表2),中国四川盆地页岩气井水平段的井底最高循环温度已超过 167 °C,平均为 145 °C<sup>[117]</sup>。在温度 ≤ 200 °C 下,FI-TDR 和 FI-TSR 等作用机制在现实生产中极可能已经出现并产出了后生型硫化氢,但尚难以区分及判断是哪一类机制起主要作用。基于常规气藏产出气建立的经典硫化氢成因判别标志具有一定局限性,不再适用于页岩气藏,模拟实验中与硫化氢伴生的反应产物或可用于作为对应成因的判别标志。但是,在实际压裂过程中,具备不同功能、含多种添加剂组合的压裂液往往会在不同阶段先后注入井中并相互发生作用,同时,不同类型的页岩与压裂用水间的水-岩反应所带出的金属离子可能具备不同的催化能力<sup>[118]</sup>,在不同程度上也会推动添加剂间的反应进程。经过如此复杂的反应过程后,模拟实验中的各类反应的伴生产物可能并不能成为综合反应链中的最终产物,因而难以用于锁定和证实某类反应的发生。此外,DFI-BSR 作用机制在井底温度超过 100 °C 时并非会被完全抑制,单纯依靠是否出现产硫化氢细菌也不足以完全排除 FI-TDR 和 FI-TSR 作用机制带来的影响。未来工作需要基于返排液及采出气等实物资料,进一步加强水离子、有机化合物、气组分、同位素和微生物等方面的基础分析以及深入挖掘各因素间的内在关联,以此筛选和归纳出系统而可靠的成因判别标志。在获取成因判别标志后,可结合区域的地层岩性、地层温度演化、钻井和压裂用液等情况,对

新区新钻井中后生硫化氢的产出可能性、主控机制、产出时间、产出规律和产出量进行综合预测。

## 5 结论

(1) 全球已有 8 套海相页岩气层(五峰组—龙马溪组、Utica 组、Muskwa-Otter Park 组、Evie 组、Barnett 组、Haynesville 组、Diyab 组、Eagle Ford 组)和 1 套陆相页岩气层(延长组)中出现了硫化氢。储层多为高碳—富碳的硅质型和钙质型页岩,有机质类型为 I—II 型且均进入了成熟—过成熟阶段。高一特高含硫化氢页岩气主要出现于钙质型页岩地层中。部分页岩区带中的生产井内产出的硫化氢表现出“延迟产出”和含量递增的特点。

(2) 在成岩过程中,TSR 作用、BSR 作用和有机质 TDR 作用形成的硫化氢残留,以及下伏地层中—高含硫化氢天然气上侵作用等“地质天然”因素是页岩气藏中赋存“原生”硫化氢的主要机制。其中,TSR 作用或高含硫化氢天然气上侵作用是页岩气藏中出现高一特高含量硫化氢的主导作用。

(3) 页岩地层进行钻井及水力压裂过程中硫酸盐还原菌或嗜盐厌氧菌增殖诱发的 BSR 作用,含/不含硫添加剂及压裂用水诱发的 TSR 作用,以及含/不含硫添加剂的 TDR 作用等“施工人造”因素是致使页岩气藏中出现“后生”硫化氢的主要机制。FI-TSR 及不含硫添加剂的 TDR 作用的发生能够造成生产井中硫化氢出现“延迟产出”及含量递增的现象。

(4) 现有研究在页岩气藏中硫化氢的原生供给能力评价及后生硫化氢成因判别标志两方面存在欠缺,后续工作应明确硫化氢原、后生供给能力差异,在此基础上进一步结合生产实物资料寻找产出硫化氢、其他有机物和无机物、微生物间的关联及建立系统的成因判别标志。

## 参 考 文 献

- [1] 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.  
DAI Jinxing, HU Jianyi, JIA Chengzao, et al. Suggestions for scientifically and safely exploring and developing high H<sub>2</sub>S gas fields[J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(2): 1-4.
- [2] KOTARBA M J, BILKIEWICZ E, KOSAKOWSKI P. Origin of hydrocarbon and non-hydrocarbon (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>) components of natural gas accumulated in the Zechstein main dolomite carbonate reservoir of the western part of the Polish sector of the southern Permian Basin[J]. Chemical Geology, 2020, 554: 119807.
- [3] CAI Chunfang, HU Guoyi, LI Hongxia, et al. Origins and fates of H<sub>2</sub>S in the Cambrian and Ordovician in Tazhong area: evidence from sulfur isotopes, fluid inclusions and production data

- [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 67: 408-418.
- [4] LI Kaikai, CAI Chunfang, HOU Dujie, et al. Origin of high H<sub>2</sub>S concentrations in the Upper Permian Changxing reservoirs of the northeast Sichuan Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 57: 233-243.
- [5] 朱光有, 张水昌, 梁英波. 中国海相碳酸盐岩气藏硫化氢形成的控制因素和分布预测[J]. *科学通报*, 2007, 52(增刊 1): 115-125. ZHU Guangyou, ZHANG Shuichang, LIANG Yingbo. The controlling factors and distribution prediction of H<sub>2</sub>S formation in marine carbonate gas reservoir, China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(S1): 150-163.
- [6] 张水昌, 朱光有, 陈建平, 等. 四川盆地川东北部飞仙关组高含硫化氢大型气田群气源探讨[J]. *科学通报*, 2007, 52(增刊 1): 86-94. ZHANG Shuichang, ZHU Guangyou, CHEN Jianping, et al. A discussion on gas sources of the Feixianguan Formation H<sub>2</sub>S-rich giant gas fields in the northeastern Sichuan Basin[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(S1): 113-124.
- [7] 费安国, 朱光有, 张水昌, 等. 全球含硫化氢天然气的分布特征及其形成主控因素[J]. *地学前缘*, 2010, 17(1): 350-360. FEI Anguo, ZHU Guangyou, ZHANG Shuichang, et al. Global distribution hydrogen sulphide-bearing natural gas and the major factors controlling its formation[J]. *Earth Science Frontiers*, 2010, 17(1): 350-360.
- [8] 戴金星. 中国含硫化氢的天然气的分布特征、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.
- [9] WEILAND R H, HATCHER N A. Overcoming challenges in treating shale gases[J]. *Hydrocarbon Processing*, 2012: 45-48.
- [10] 王晖, 高栋臣, 尹锦涛, 等. 鄂尔多斯盆地富县地区长7油组页岩气地球化学特征及成因[J]. *新疆石油地质*, 2017, 38(3): 289-295. WANG Hui, GAO Dongchen, YIN Jintao, et al. Geochemical characteristics and genesis of shale gas in Chang 7 oil Member of Fuxian area, Ordos Basin[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2017, 38(3): 289-295.
- [11] 李剑, 王晓波, 侯连华, 等. 四川盆地页岩气地球化学特征及资源潜力[J]. *天然气地球科学*, 2021, 32(8): 1093-1106. LI Jian, WANG Xiaobo, HOU Lianhua, et al. Geochemical characteristics and resource potential of shale gas in Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2021, 32(8): 1093-1106.
- [12] WU Yang, NEWBY W. Lessons learned from hydraulic fracturing the Diyab shale gas wells in UAE[R]. SPE 197685, 2019.
- [13] MILKOV A V, FAIZ M, ETIOPE G. Geochemistry of shale gases from around the world: composition, origins, isotope reversals and rollovers, and implications for the exploration of shale plays[J]. *Organic Geochemistry*, 2020, 143: 103997.
- [14] BRYNDZIA L T, MACAULAY C I. H<sub>2</sub>S in unconventional resource plays: occurrence, origin and mechanisms of formation [C]//First EAGE/IPPEN Conference on Sulfur Risk Management in Exploration and Production. Rueil-Malmaison, France: European Association of Geoscientists & Engineers, 2018.
- [15] DUBOIS P F, ROGERS J B, LAMOND R E. Correlation of high hydrogen sulfide concentration to deep features, in Eagle Ford Shale wells, McMullen County, Texas[R]. SPE 171624, 2014.
- [16] PIRZADEH P, LESAGE K L, MARRIOTT R A. Hydraulic fracturing additives and the delayed onset of hydrogen sulfide in shale gas[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(8): 4993-5001.
- [17] NIXON S L, WALKER L, STREETS M D T, et al. Guar gum stimulates biogenic sulfide production at elevated pressures: implications for shale gas extraction[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2017, 8: 679.
- [18] MARRUGO-HERNANDEZ J J, PRINSLOO R, MARRIOTT R A. Assessment of the decomposition kinetics of sulfur-containing biocides to hydrogen sulfide at simulated downhole conditions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(37): 17219-17226.
- [19] MARRUGO-HERNANDEZ J J, PRINSLOO R, FISCHER J, et al. Downhole chemical degradation of corrosion inhibitors commonly used in shale gas fracturing and stimulation[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 72: 103041.
- [20] BOOKER A E, BORTON M A, DALY R A, et al. Sulfide generation by dominant Halanaerobium microorganisms in hydraulically fractured shales[J]. *mSphere*, 2017, 2(4): e00257-17.
- [21] PIRZADEH P, RAVAL S, MARRIOTT R A. On the fate of hydraulic fracturing fluid additives: thermochemical sulfate reduction reaction of sodium dodecyl sulfate[J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 83/84: 94-100.
- [22] 陆廷清, 胡明, 刘墨翰, 等. 川南地区海相页岩气中发现微量硫化氢[J]. *中国地质*, 2018, 45(4): 859-860. LU Tingqing, HU Ming, LIU Mohan, et al. The discovery of hydrogen sulfide-bearing marine shale gas in southern Sichuan [J]. *Geology in China*, 2018, 45(4): 859-860.
- [23] 罗厚勇, 刘文汇, 王晓锋, 等. 四川盆地海相页岩气藏 TSR 证据的发现[J]. *中国地质*, 2019, 46(2): 434-435. LUO Houyong, LIU Wenhui, WANG Xiaofeng, et al. The discovery of TSR evidence for marine shale gas reservoirs in Sichuan Basin[J]. *Geology in China*, 2019, 46(2): 434-435.
- [24] 赵兴齐, 陈践发, 张晨, 等. 天然气藏中硫化氢成因研究进展[J]. *新疆石油地质*, 2011, 32(5): 552-556. ZHAO Xingqi, CHEN Jianfa, ZHANG Chen, et al. The research progress of hydrogen sulfide genesis in gas reservoir[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2011, 32(5): 552-556.
- [25] 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. 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.
- [26] LU Jiemin, LARSON T E, SMYTH R C. Carbon isotope effects of methane transport through Anahuac Shale — A core gas study[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 148: 138-149.
- [27] Weatherford Laboratories. Final core evaluation report: Exoma Energy Katherine-1 Allaru Mudstone, Toolebuc Shale, and Wallumbilla Formation Galilee Basin Queensland, Australia [EB/OL]. (2012-05-03)[2022-10-20]. [https://gsq-horizon.s3-ap-southeast-2.amazonaws.com/QDEX/70042/cr\\_70042\\_8.pdf](https://gsq-horizon.s3-ap-southeast-2.amazonaws.com/QDEX/70042/cr_70042_8.pdf).

- [28] JIANG Kaixi, LIN Chunming, ZHANG Xia, et al. Geochemical characteristics and possible origin of shale gas in the Toolebuc Formation in the northeastern part of the Eromanga Basin, Australia[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 57: 68-76.
- [29] NICOLAS M P B, GRASBY S E. Water and gas chemistry of Cretaceous shale aquifers and gas reservoirs of the Pembina Hills area, Manitoba (parts of NTS 62G)[R]. Manitoba; Manitoba Geological Survey, 2009.
- [30] HOWARD T, FERRARA T W, TOWNSEND-SMALL A. Sensor transition failure in the high flow sampler; implications for methane emission inventories of natural gas infrastructure[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2015, 65(7): 856-862.
- [31] 韩辉, 钟宁宇, 陈聪, 等. 西北地区中小型盆地侏罗系陆相泥页岩的含气性[J]. *科学通报*, 2014, 59(9): 809-815.  
HAN Hui, ZHONG Ningning, CHEN Cong, et al. The gas potential of Jurassic continental shale in the middle-small basins, northwest China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(9): 809-815.
- [32] OSTERA H A, GARCÍA R, MALIZIA D, et al. Shale gas plays, Neuquén Basin, Argentina: chemostratigraphy and mud gas carbon isotopes insights[J]. *Brazilian Journal of Geology*, 2016, 46(S1): 181-196.
- [33] FICHTER J, WUNCH K, MOORE R, et al. How hot is too hot for bacteria? A technical study assessing bacterial establishment in downhole drilling, fracturing and stimulation operations[R]. NACE 2012-1310, 2012.
- [34] CHAUDHRY F, MOBLEY G L, TSANG Y H, et al. Laboratory development of a novel, non-triazine-based hydrogen sulfide scavenger and field implementation in the Haynesville shale [R]. SPE 164077, 2013.
- [35] 高岗, 柳广弟, 王绪龙, 等. 准噶尔盆地上三叠统泥页岩解析气特征[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(6): 1284-1289.  
GAO Gang, LIU Guangdi, WANG Xulong, et al. Characteristics of separated shale gas from the Upper Triassic of Junggar Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(6): 1284-1289.
- [36] 舒志国, 周林, 李雄, 等. 四川盆地东部复兴地区侏罗系自流井组东岳庙段陆相页岩凝析气藏地质特征及勘探开发前景[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(1): 212-223.  
SHU Zhiguo, ZHOU Lin, LI Xiong, et al. Geological characteristics of gas condensate reservoirs and their exploration and development prospect in the Jurassic continental shale of the Dongyuemiao Member of Ziliujing Formation, Fuxing area, eastern Sichuan Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(1): 212-223.
- [37] CHEE S C, HIDAYAT B M, MOHSHIM D F, et al. Evaluation of anionic and non-ionic surfactant performance for Montney shale gas hydraulic fracturing fluids[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production*, 2021, 11(4): 1973-1991.
- [38] 杜燕, 于波, 徐敏. 伊陕斜坡东南部延长组页岩气地球化学特征分析[J]. *西安科技大学学报*, 2015, 35(1): 63-71.  
DU Yan, YU Bo, XU Min. Geochemical characteristics of shale gas from Yanchang Formation in southeastern Yishan slope [J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology*, 2015, 35(1): 63-71.
- [39] 陈鑫, 吴鹏, 高计县, 等. 临兴地区海陆过渡相页岩及页岩气地球化学特征[J]. *煤田地质与勘探*, 2021, 49(6): 12-23.  
CHEN Xin, WU Peng, GAO Jixian, et al. Geochemical characteristics of marine-continental transitional facies shale and shale gas in Linxing area[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2021, 49(6): 12-23.
- [40] 孙则朋, 王永莉, 魏志福, 等. 海陆过渡相页岩含气性及气体地球化学特征——以鄂尔多斯盆地山西组页岩为例[J]. *中国矿业大学学报*, 2017, 46(4): 859-868.  
SUN Zepeng, WANG Yongli, WEI Zhifu, et al. Shale gas content and geochemical characteristics of marine-continental transitional shale: a case from the Shanxi Formation of Ordos Basin [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2017, 46(4): 859-868.
- [41] ZHANG Tongwei, ELLIS G S, TRAVERS P, et al. Gas geochemistry of the spraberry and wolfcamp formations in the Midland Basin[C]// 2017 AAPG Annual Convention and Exhibition. Houston: AAPG, 2017.
- [42] DE KOCK M O, BEUKES N J, ADENIYI E O, et al. Deflating the shale gas potential of South Africa's Main Karoo Basin[J]. *South African Journal of Science*, 2017, 113(9/10): 1-12.
- [43] 曹军, 刘成林, 马寅生, 等. 柴达木盆地东部石炭系海陆过渡相煤系页岩气地球化学特征及成因[J]. *地学前缘*, 2016, 23(5): 158-166.  
CAO Jun, LIU Chenglin, MA Yinsheng, et al. Geochemical characteristics and genesis of shale gas for Carboniferous marine-continental transitional facies coal measure strata in eastern Qaidam Basin [J]. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(5): 158-166.
- [44] CLARKE H, TURNER P, BUSTIN R M, et al. Shale gas resources of the Bowland Basin, NW England: a holistic study [J]. *Petroleum Geoscience*, 2018, 24(3): 287-322.
- [45] BROWN T. Evaluation of H<sub>2</sub>S treatment options in the Barnett shale[R]. SPE 173603, 2015.
- [46] TESTA S M, HOFFMAN C F, MAVOR M J. Reservoir property analysis, mangels 24-2SD, Woodford Shale, Cherokee Basin [R]. Des Plaines; Gas Research Institute, 2003.
- [47] STRAPOČ D, MASTALERZ M, SCHIMMELMANN A, et al. Geochemical constraints on the origin and volume of gas in the New Albany Shale (Devonian-Mississippian), eastern Illinois Basin[J]. *AAPG Bulletin*, 2010, 94(11): 1713-1740.
- [48] BERGSTROM R E, SHIMP N F. Geologic and geochemical studies of the New Albany Shale Group (Devonian-Mississippian) in Illinois. Final report[R]. Urbana; Illinois State Geological Survey, 1980.
- [49] MARTINI A M, WALTER L M, MCINTOSH J C. Identification of microbial and thermogenic gas components from Upper Devonian black shale cores, Illinois and Michigan basins[J]. *AAPG Bulletin*, 2008, 92(3): 327-339.
- [50] WEN Tao, CASTRO M C, ELLIS B R, et al. Assessing compositional variability and migration of natural gas in the Antrim Shale in the Michigan Basin using noble gas geochemistry[J]. *Chemical Geology*, 2015, 417: 356-370.
- [51] MARTINI A M, WALTER L M, KU T C W, et al. Microbial production and modification of gases in sedimentary basins: a



- geochemical case study from a Devonian shale gas play, Michigan Basin[J]. AAPG Bulletin, 2003, 87(8): 1355-1375.
- [52] LAUGHREY C D, BALDASSARE F J. Geochemistry and origin of some natural gases in the Plateau Province, central Appalachian Basin, Pennsylvania and Ohio[J]. AAPG Bulletin, 1998, 82(2): 317-335.
- [53] REESE S O, NEBOGA V V, PELEPKO S, et al. Groundwater and petroleum resources of Sullivan County, Pennsylvania[R]. Pennsylvania; Pennsylvania Geological Survey, 2014.
- [54] British Columbia Oil and Gas Commission. Horn river basin unconventional shale gas play atlas[R/OL]. [2022-10-20]. <https://www.bcogc.ca/files/reports/Technical-Reports/horn-river-play-atlas.pdf>
- [55] SCHOVSBO N H, NIELSEN A T. Generation and origin of natural gas in Lower Palaeozoic shales from southern Sweden[J]. Geologic survey of Denmark and Greenland Bulletin, 2017, 38: 37-40.
- [56] 刘若冰. 中国首个大型页岩气田典型特征[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(8): 1488-1498.
- LIU Ruobing. Typical features of the first giant shale gas field in China[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(8): 1488-1498.
- [57] LAVOIE D, PINET N, BORDELEAU G, et al. The Upper Ordovician black shales of southern Quebec (Canada) and their significance for naturally occurring hydrocarbons in shallow groundwater[J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 158: 44-64.
- [58] SÉJOURNÉ S, LEFEBVRE R, MALET X, et al. Synthèse géologique et hydrogéologique du Shale d'Utica et des unités sus-jacentes (Lorraine, Queenston et dépôts meubles), Basses-Terres du Saint-Laurent, Québec[R]. Calgary; Commission Géologique du Canada, 2013.
- [59] RIVARD C, LAVOIE D, LEFEBVRE R, et al. An overview of Canadian shale gas production and environmental concerns[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 126: 64-76.
- [60] 尉鹏飞. 四川盆地东缘地区下寒武统牛蹄塘组页岩含气地质模式及有利区优选[D]. 北京: 中国地质大学, 2016.
- YU Pengfei. The geological model and favorable exploration zones of shale gas in Niutitang Formation, Lower Cambrian, eastern margin area of Sichuan Basin[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2016.
- [61] 姜生玲, 毛曼, 洪克岩, 等. 湘鄂西地区下寒武统牛蹄塘组页岩气聚集条件及含气性影响因素[J]. 海相油气地质, 2018, 23(1): 75-82.
- JIANG Shengling, MAO Man, HONG Keyan, et al. Conditions of shale gas accumulation and gas-bearing factors of Lower Cambrian Niutitang Formation in western Hu'nan and Hubei [J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2018, 23(1): 75-82.
- [62] 黄金亮, 邹才能, 李建忠, 等. 川南下寒武统筇竹寺组页岩气形成条件及资源潜力[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(1): 69-75.
- HUANG Jinliang, ZHOU Caineng, LI Jianzhong, et al. Shale gas generation and potential of the Lower Cambrian Qiongzhusi Formation in southern Sichuan Basin, China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2012, 39(1): 69-75.
- [63] 湖北省地质科学研究所. 湖北宜昌陡山沱组页岩气: 全球最古老的页岩气气藏[EB/OL]. (2021-03-23)[2022-10-20]. [http://www.pecsoa.cn/mobile/jy/202103/t20210323\\_69248.html](http://www.pecsoa.cn/mobile/jy/202103/t20210323_69248.html).
- Hubei Institute of Geosciences. Shale gas of Doushantuo Formation in Yichang, Hubei Province; the oldest shale gas reservoir in the world[EB/OL]. (2021-03-23)[2022-10-20]. [http://www.pecsoa.cn/mobile/jy/202103/t20210323\\_69248.html](http://www.pecsoa.cn/mobile/jy/202103/t20210323_69248.html).
- [64] Department of the Environment and Energy, Bureau Of Meteorology, CSIRO, et al. Petroleum prospectivity of the Beetaloo sub-basin. Technical appendix for the geological and bioregional assessment; stage 2 [R/OL]. [2022-10-20]. [https://www.bioregionalassessments.gov.au/sites/default/files/gba-bee-stage2-appendix\\_petroleumprospectivity\\_final.pdf](https://www.bioregionalassessments.gov.au/sites/default/files/gba-bee-stage2-appendix_petroleumprospectivity_final.pdf).
- [65] FAIZ M, ZOITSAS A, ALTMANN C, et al. Compositional variations and carbon isotope reversal in coal and shale gas reservoirs of the Bowen and Beetaloo basins, Australia [M] // DOWEY P, OSBORNE M, VOLK H. Application of analytical techniques to petroleum systems. London: The Geological Society of London, 2020: 51-70.
- [66] 马新华, 李熙喆, 梁峰, 等. 威远页岩气田单井产能主控因素与开发优化技术对策[J]. 石油勘探与开发, 2020, 47(3): 555-563.
- MA Xinhua, LI Xizhe, LIANG Feng, et al. Dominating factors on well productivity and development strategies optimization in Weiyuan shale gas play, Sichuan Basin, SW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(3): 555-563.
- [67] 刘乃震, 王国勇. 四川盆地威远区块页岩气甜点厘定与精准导向钻井[J]. 石油勘探与开发, 2016, 43(6): 978-985.
- LIU Naizhen, WANG Guoyong. Shale gas sweet spot identification and precise geo-steering drilling in Weiyuan block of Sichuan Basin, SW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2016, 43(6): 978-985.
- [68] 潘涛, 朱雷, 王亚东, 等. 川南地区龙马溪组有机质特征及其对页岩气富集规律的影响研究[J]. 高校地质学报, 2016, 22(2): 344-349.
- PAN Tao, ZHU Lei, WANG Yadong, et al. Organic matter characteristics in Longmaxi Formation shale and their impacts on shale gas enrichment in southern Sichuan [J]. Geological Journal of China Universities, 2016, 22(2): 344-349.
- [69] 梁兴, 单长安, 张朝, 等. 昭通太阳背斜山地浅层页岩气“三维封存体系”富集成藏模式[J]. 地质学报, 2021, 95(11): 3380-3399.
- LIANG Xing, SHAN Chang'an, ZHANG Zhao, et al. "Three-dimensional closed system" accumulation model of Taiyang anticline mountain shallow shale gas in the Zhaotong demonstration area[J]. Acta Geologica Sinica, 2021, 95(11): 3380-3399.
- [70] 王鹏万, 李昌, 张磊, 等. 五峰组—龙马溪组储层特征及甜点层段评价——以昭通页岩气示范区 A 井为例[J]. 煤炭学报, 2017, 42(11): 2925-2935.
- WANG Pengwan, LI Chang, ZHANG Lei, et al. Characteristic of the shale gas reservoirs and evaluation of sweet spot in Wufeng-Longmaxi Formation; a case from the A Well in Zhaotong Shale Gas Demonstration Zone [J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(11): 2925-2935.
- [71] 何骁, 吴建发, 雍锐, 等. 四川盆地长宁—威远区块海相页岩气田成藏条件及勘探开发关键技术[J]. 石油学报, 2021, 42(2): 259-272.

- HE Xiao, WU Jianfa, YONG Rui, et al. Accumulation conditions and key exploration and development technologies of marine shale gas field in Changning-Weiyuan block, Sichuan Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2021, 42(2): 259-272.
- [72] 梁兴, 单长安, 王维旭, 等. 中国南方海相浅层页岩气富集条件及勘探开发前景[J]. *石油学报*, 2022, 43(12): 1730-1749.  
LIANG Xing, SHAN Chang'an, WANG Weixu, et al. Enrichment conditions and exploration and development prospects of shallow marine shale gas in southern China[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2022, 43(12): 1730-1749.
- [73] 梁兴, 徐政语, 张朝, 等. 昭通太阳背斜区浅层页岩气勘探突破及其资源开发意义[J]. *石油勘探与开发*, 2020, 47(1): 11-28.  
LIANG Xing, XU Zhengyu, ZHANG Zhao, et al. Breakthrough of shallow shale gas exploration in Taiyang anticline area and its significance for resource development in Zhaotong, Yunnan Province, China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2020, 47(1): 11-28.
- [74] 王玉满, 黄金亮, 王淑芳, 等. 四川盆地长宁、焦石坝志留系龙马溪组页岩气刻度区精细解剖[J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(3): 423-432.  
WANG Yuman, HUANG Jinliang, WANG Shufang, et al. Dissection of two calibrated areas of the Silurian Longmaxi Formation, Changning and Jiaoshiba, Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(3): 423-432.
- [75] 熊亮, 杨振恒, 申宝剑, 等. 川南威荣地区五峰组—龙马溪组深层页岩气微观储集空间发育特征及意义[J]. *天然气地球科学*, 2022, 33(6): 860-872.  
XIONG Liang, YANG Zhenheng, SHEN Baojian, et al. Micro reservoir space characteristics and significance of deep shale gas in Wufeng-Longmaxi formations in Weirong area, South Sichuan [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2022, 33(6): 860-872.
- [76] XIA Xinyu, ELLIS G S. Coupled kinetic and fluid dynamic models to understand H<sub>2</sub>S occurrence in unconventional petroleum reservoirs[R]. URTEC 2460230, 2016.
- [77] JARVIE D M. Shale resource systems for oil and gas; Part 1: shale-gas resource systems[M]// BREYER J A. *Shale Reservoirs—giant resources for the 21st Century*. Tulsa: AAPG, 2012: 69-88.
- [78] KUSKE S, HORSFIELD B, JWEDA J, et al. Geochemical factors controlling the phase behavior of Eagle Ford Shale petroleum fluids [J]. *AAPG Bulletin*, 2019, 103(4): 835-870.
- [79] STRUCHTEMEYER C G, DAVIS J P, ELSHAHED M S. Influence of the drilling mud formulation process on the bacterial communities in thermogenic natural gas wells of the Barnett Shale [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, 77(14): 4744-4753.
- [80] TEKLU T W, PARK D, JUNG H, et al. Integrated rock characterization of a shale gas field in the Horn River Basin, Canada [R]. URTEC 2880467, 2018.
- [81] BAIG M Z, VAN LAER P, LEYRER K, et al. Assessing reservoir quality of the Diyab source rock in UAE[R]. SPE 188433, 2017.
- [82] PHUKAN M L, SIDDIQI S A, ALBLOOSHI A, et al. Sedimentology, geochemistry, and reservoir potential of the organic-rich Tuwaiq Mountain, Hanifa and Jubaila formations, Abu Dhabi, UAE[R]. SPE 208097, 2021.
- [83] MANESCU G, VEER B, BALAKRISHNAN P, et al. A water-base drilling fluid for controlling deep-reservoir extreme conditions in an Abu Dhabi gas shale play[R]. URTEC 208307, 2021.
- [84] JIANG Xiu, XU Ke, GUAN Xiaorui, et al. A comparative study on the corrosion of gathering pipelines in two sections of a shale gas field[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2021, 121: 105179.
- [85] MACHEL H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—old and new insights[J]. *Sedimentary Geology*, 2001, 140(1/2): 143-175.
- [86] BERNER R A. Sedimentary pyrite formation: an update[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(4): 605-615.
- [87] SHEN Yanan, BUICK R. The antiquity of microbial sulfate reduction[J]. *Earth-Science Reviews*, 2004, 64(3/4): 243-272.
- [88] WORDEN R H, SMALLEY P C. H<sub>2</sub>S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi [J]. *Chemical Geology*, 1996, 133(1/4): 157-171.
- [89] ORR W L. Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas[C]// CAMPOS R, GONJ J. *Advances in Organic Geochemistry 1975: Proceedings of the 7th International Meeting on Organic Geochemistry*. Madrid: Empresa Nacional Adaro De Investigaciones Mineras, 1975: 571-597.
- [90] MACHEL H G, KROUSE H R, SASSEN R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction[J]. *Applied Geochemistry*, 1995, 10(4): 373-389.
- [91] SUNDE E, TORSVIK T. Microbial control of hydrogen sulfide production in oil reservoirs[M]// OLLIVIER B, MAGOT M. *Petroleum microbiology*. Washington: ASM Press, 2005: 199-213.
- [92] 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, Liaohu oil-field [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2008, 19(2): 255-260.
- [93] 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.  
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.
- [94] STRUCHTEMEYER C G. Microbiology of oil- and natural gas-producing shale formations: an overview[M]// STEFFAN R. *Consequences of microbial interactions with hydrocarbons, oils, and lipids: biodegradation and bioremediation*. Switzerland: Springer Cham, 2016: 1-18.
- [95] SABA T, MOHSEN F, GARRY M, et al. White paper: methanol use in hydraulic fracturing fluids[R/OL]. (2012-1-20) [2022-10-20]. <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2016/06/White-Paper-Methanol-Use-in-Hydraulic-Fracturing-Jan-11.pdf>.
- [96] VIDIC R D, BRANTLEY S L, VANDENBOSSCHE J M, et al.

- Impact of shale gas development on regional water quality[J]. Science, 2013, 340(6134): 1235009.
- [97] JOHNSON K, FRENCH K, FICHTER J K, et al. Use of micro-biocides in Barnett Shale gas well fracturing fluids to control bacteria related problems[R]. NACE 08658, 2008.
- [98] MOORE S L, CRIPPS C M. Bacterial survival in fractured shale-gas wells of the Horn River Basin[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2012, 51(4): 283-289.
- [99] LIANG R X, DAVIDOVA I A, MARKS C R, et al. Metabolic capability of a predominant *Halanaerobium* sp. in hydraulically fractured gas wells and its implication in pipeline corrosion[J]. Frontiers in Microbiology, 2016, 7: 988.
- [100] MARRUGO-HERNANDEZ J J, PRINSLOO R, SUNBA S, et al. Downhole kinetics of reactions involving alcohol-based hydraulic fracturing additives with implications in delayed H<sub>2</sub>S production[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(4): 4724-4731.
- [101] OGUNSANYA T, LI Leiming. Safe boundaries of high-temperature fracturing fluids[C]. SPE 190029, 2018.
- [102] AKOB D M, COZZARELLI I M, DUNLAP D S, et al. Organic and inorganic composition and microbiology of produced waters from Pennsylvania shale gas wells[J]. Applied Geochemistry, 2015, 60: 116-125.
- [103] SHUCHART C E, WALKER M L. High viscosity well treating fluids, additives and methods: US, 5759964[P]. 1994-09-28.
- [104] BETHELL D, FESSEY R E, NAMWINDWA E, et al. The hydrolysis of C<sub>12</sub> primary alkyl sulfates in concentrated aqueous solutions. Part 1. General features, kinetic form and mode of catalysis in sodium dodecyl sulfate hydrolysis[J]. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 2001(9): 1489-1495.
- [105] BEEBE B W. Deep edwards trend of south texas[M]//BEEBE B W. Natural gases of North America. Tulsa: AAPG, 1968: 961-975.
- [106] NEWBY W, ABBASSI S, FIALIPS C, et al. Integrated reservoir characterisation of an emerging unconventional resource play in the UAE[R]. SPE 197352, 2019.
- [107] BROADBENT G C, MYERS R E, WRIGHT J V. Geology and origin of shale-hosted Zn-Pb-Ag mineralization at the century deposit, northwest Queensland, Australia[J]. Economic Geology, 1998, 93(8): 1264-1294.
- [108] PEDERSEN M, NIELSEN J K, BOYCE A J, et al. Timing and genesis of base-metal mineralisation in black shales of the Upper Permian Ravnefjeld Formation, Wegener Halvø, East Greenland[J]. Mineralium Deposita, 2003, 38(1): 108-123.
- [109] ARDAKANI O H, CHAPPAZ A, SANEI H, et al. Effect of thermal maturity on remobilization of molybdenum in black shales[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2016, 449: 311-320.
- [110] 吴伟, 黄士鹏, 胡国艺, 等. 威远地区页岩气与常规天然气地球化学特征对比[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(12): 1994-2002.
- WU Wei, HUANG Shipeng, HU Guoyi, et al. A comparison between shale gas and conventional gas on geochemical characteristics in Weiyuan area[J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(12): 1994-2002.
- [111] 刘华敏, 蒋秀, 张全, 等. 涪陵页岩气田油管腐蚀行为研究[J]. 安全、健康和环境, 2020, 20(5): 14-21.
- LIU Huamin, JIANG Xiu, ZHANG Quan, et al. Study on corrosion behavior of tubing in fuling shale gas field[J]. Safety Health & Environment, 2020, 20(5): 14-21.
- [112] 王雷, 谢奎, 刘卓旻. 威远区块页岩气试采分离器工艺管线腐蚀原因及防治对策[J]. 天然气技术与经济, 2021, 15(4): 35-40.
- WANG Lei, XIE Kui, LIU Zhuomin. Corrosion on process pipelines of test-production separators in Weiyuan shale gas block and its countermeasures[J]. Natural Gas Technology and Economy, 2021, 15(4): 35-40.
- [113] 信石玉, 宋代诗雨. 涪陵深层页岩气开发装备配套方案与建议[J]. 钻采工艺, 2017, 40(1): 108-111.
- XIN Shiyu, SONG Daishiyu. Scheme and suggestions of fuling deep shale gas development equipment[J]. Drilling & Production Technology, 2017, 40(1): 108-111.
- [114] 谢明, 唐永帆, 宋彬, 等. 页岩气集输系统的腐蚀评价与控制——以长宁—威远国家级页岩气示范区为例[J]. 天然气工业, 2020, 40(11): 127-134.
- XIE Ming, FAN Yongfan, SONG Bin, et al. Corrosion evaluation and control of a shale gas gathering and transportation system: a case study of the Changning-Weiyuan National Shale Gas Demonstration Area[J]. Natural Gas Industry, 2020, 40(11): 127-134.
- [115] 肖茂, 威荣、永川页岩气集输管线细菌腐蚀风险研究[J]. 中外能源, 2021, 26(5): 60-64.
- XIAO Mao. Research on bacterial corrosion risk of gathering pipelines in Weirong and Yongchuan shale gas fields[J]. Sino-Global Energy, 2021, 26(5): 60-64.
- [116] 罗凯, 朱延茗, 张盼锋, 等. 页岩气集输平台管线腐蚀原因及CO<sub>2</sub>来源分析——以昭通国家级页岩气示范区为例[J]. 天然气工业, 2021, 41(增刊1): 202-206.
- LUO Kai, ZHU Yanming, ZHANG Panfeng, et al. Pipeline corrosion cause of shale gas gathering platform and its carbon dioxide source: a case study on Zhaotong National Shale Gas Demonstration Area[J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(S1): 202-206.
- [117] 袁光杰, 付利, 王元, 等. 我国非常规油气经济有效开发钻井完井技术现状与发展建议[J]. 石油钻探技术, 2022, 50(1): 1-12.
- YUAN Guangjie, FU Li, WANG Yuan, et al. The up-to-date drilling and completion technologies for economic and effective development of unconventional oil & gas and suggestions for further improvements[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2022, 50(1): 1-12.
- [118] 林日亿, 罗建军, 王新伟, 等. 非含硫金属盐对稠油水热裂解生成硫化氢影响实验[J]. 石油学报, 2016, 37(2): 237-241.
- LIN Riyi, LUO Jianjun, WANG Xinwei, et al. An experiment on the influences of non-sulfur-bearing metal salt on hydrogen sulfide formation by aquathermolysis reaction of heavy oils[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(2): 237-241.