

文章编号: 1000-0550(2004)04-0743-07

碳酸盐岩系 TSR 系统中铁的硫化物生成模拟实验研究¹

岳长涛 李术元 康乐 钟宁宁

(石油大学化工学院 重质油国家重点实验室 北京 102249)

摘要 TSR 反应的发生可能是造成地质体中天然气耗竭的主要原因之一,其中金属硫化物的生成是 TSR 反应系统中碳硫氧循环的重要连接体。对 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应体系进行了模拟实验研究,通过 X-射线衍射分析手段确定了反应的途径,考察了反应的热力学和动力学特征,计算了反应过程的动力学参数,并初步探讨了反应机理。结果表明,该反应在热力学上是可行的,能够自发进行,生成以 FeS_2 为主的含铁多硫混合物,水介质的存在有利于反应的进行。

关键词 碳酸盐 TSR 系统 硫化物 模拟实验

第一作者简介 岳长涛 男 1978 年出生 讲师 化学工程与技术

中图分类号 P593 文献标识码 A

碳酸盐岩地层中含有较多的膏盐沉积层,从化学反应的角度看,干酪根降解生成的气态烃可以与硫酸盐在一定的温度和压力下发生热化学还原反应(Thermochemical Sulfate Reduction,简称 TSR)反应生成硫化氢,而硫化氢可以进一步与碱性金属氧化物(如 Fe_2O_3)发生化学反应而消耗硫化氢,生成金属硫化物,即: $\text{H}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeS}_x + \text{H}_2\text{O}$ 。这说明天然气的保存与地下有机-无机作用有关,其中铁的硫化物在碳、硫和氧的循环中,是很重要的连接体,这一研究领域内所取得的新认识,对于指导碳酸盐岩天然气的勘探开发工作具有重要的理论和实际意义。

国内外对 TSR 系统中的 $\text{CH}_4-\text{CaSO}_4$ 反应体系已有一定的研究^[1-6],而对进一步的 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应体系的研究目前尚未见报道。本文对 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应体系在模拟实验的基础上,通过 X-射线衍射分析技术对实验结果进行了分析验证,提出了反应发生的途径,进行了热力学计算,在此基础上考察了反应过程的动力学特征,求出了动力学参数,并对反应机理进行了初步的探讨。

1 地质背景

碳酸盐岩中的石油和天然气储量分别占世界石油和天然气储量的 48% 和 28%。在国外,碳酸盐岩烃源岩一般都是有机质丰度高的泥灰岩和泥晶灰岩。在我国,碳酸盐岩沉积从中上元古代到三叠纪都大量

发育,分布面积达 $3 \times 10^6 \text{ km}^2$,约占陆上国土面积的 1/3,具有沉积厚度大、有机质丰度低和成熟度高等特点,这些烃源岩在多数情况下被考虑作为气源岩。长期以来,碳酸盐岩油气生成一直是人们争论的焦点问题之一,有许多理论和实践方面的关键问题需要进一步研究。

天然气死亡线的确定,关系到有效烃源岩划分和生烃灶范围的确定,直接影响到对天然气资源量的估计和勘探目的层深度下限的判断。根据干酪根热动力学和热模拟实验结果,沉积有机质热降解生气潜力枯竭时其镜质体反射率 R_o 值远大于 5.0%,而实际上在勘探实践中一般 $R_o > 3.5\%$ 时就找不到工业规模的气藏,这说明工业气藏的死亡线不仅与有机质本身的降解生气潜力有关,还可能与地下深处有机-无机相互作用有关。

由于碳酸盐岩地层中含有较多的硫酸盐岩沉积层,在一定的温度和压力下,干酪根降解生成的气态烃与硫酸盐接触发生反应,生成硫化氢,而硫化氢可以进一步与碱性金属氧化物(如 Fe_2O_3)发生化学反应而消耗掉硫化氢,生成金属硫化物,从而形成合理的碳、硫和氧的循环圈。可见,从化学反应(TSR 反应)的角度(即 $\text{CH}_4-\text{CaSO}_4$ 反应和 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应),研究确定天然气保存死亡线具有特殊的意义。对于 $\text{CH}_4-\text{CaSO}_4$ 反应体系,国内外已进行了相应的研究,而对 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应体系的研究是对前面工作的进

¹ 国家自然科学基金(批准号: 40172047)和国家重点基础研究规划项目(G1999043307)资助。

收稿日期: 2003-10-24; 收修改稿日期: 2004-02-13

一步的补充和完善。

2 实验部分

2.1 实验装置

实验装置主要由 100 ml 高压反应釜、气路和取样分析系统组成。反应釜为大连第四仪表厂制造的 FDW-01 型高压釜, 硫化氢的纯度为 99.9%。考虑到本反应的硫化氢可能会腐蚀反应器壁, 生成的残渣和反应产物混合从而污染了反应产物, 因此将氧化铁粉末放置到石英管中。硫化氢从气瓶中释放后由液态变成常温下的气态, 气体压力为硫化氢在常温下的饱和蒸汽压, 进入高压釜后和石英管内的氧化铁粉末进行反应。

2.2 实验条件和分析方法

热模拟反应的温度分别取 25 °C、50 °C、70 °C、90 °C、110 °C、130 °C、170 °C、210 °C、250 °C, 反应的初始压力为硫化氢在常温下的饱和蒸汽压, 随着温度的升高, 反应釜的压力不断增加, 当温度为 250 °C 时, 压力约为 3 MPa。采用程序升温的方法, 达到反应温度对应的升温时间分别为 52h、48h、45h、42h、39h、36h、30h、24h、18h。反应前和反应后分别用电子天平对固

体反应物和干燥后的生成物进行称量。

分析方法: 反应后的固体产物用 X 射线衍射等分析技术测试其组成。X 射线衍射实验采用日本岛津 SHIMADZU 型 X 射线衍射仪, 实验条件: $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 管压 40kV, 管流 30mA, 物相测定的扫描范围 $2\theta^\circ \sim 100^\circ$, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, FeS_2 定量分析的扫描范围 $32^\circ \sim 34^\circ/\text{min}$, 扫描速度 $0.5^\circ/\text{min}$ 。定量分析中的纯 FeS_2 系国家标准物质 (GBW07627), Si 粉购自北京化学试剂公司。

3 结果和讨论

3.1 定性实验验证

通过 X 射线衍射对 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应体系固体产物的物相组成进行了分析, 图 1 和图 2 是不同温度下固体产物的 X 射线衍射图。在这些谱图中, 25 °C 和 50 °C 时反应产物中物相比较复杂, 含有 FeS_2 、 FeS 、 Fe_3S_4 、 S 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}_4\text{S}_5\text{O}_{21}$ 、 $\text{Fe}_6\text{S}_8\text{O}_{33}$ 等, 70 °C 和 90 °C 时产物中有 FeS_2 、 FeS 、 Fe_3S_4 等物相, 110 °C ~ 250 °C 时产物中物相比较稳定, 只有 FeS_2 、 FeS 两种。可见, 在不同温度下都有 FeS_2 的生成, 与此同时, 实验中发现有水的生成, 这样从模拟实验的角度验证了 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

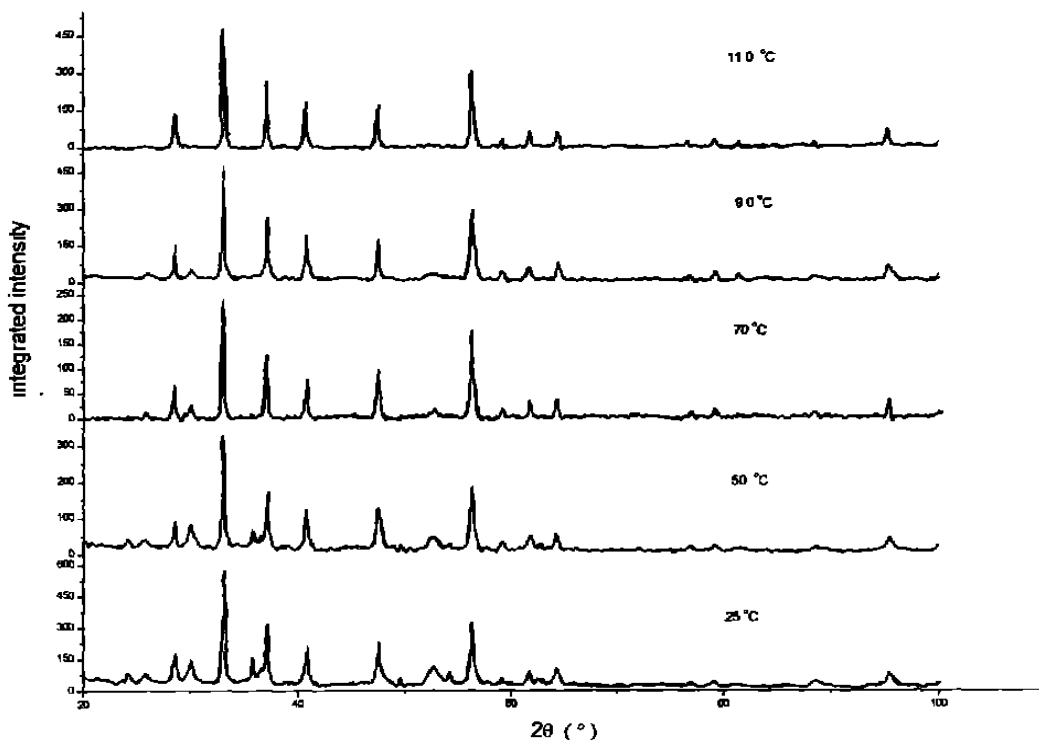


图 1 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应体系固体产物 XRD 谱图 (25 °C ~ 110 °C)

Fig. 1 X-ray patterns of the product for $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system (25 °C ~ 110 °C)

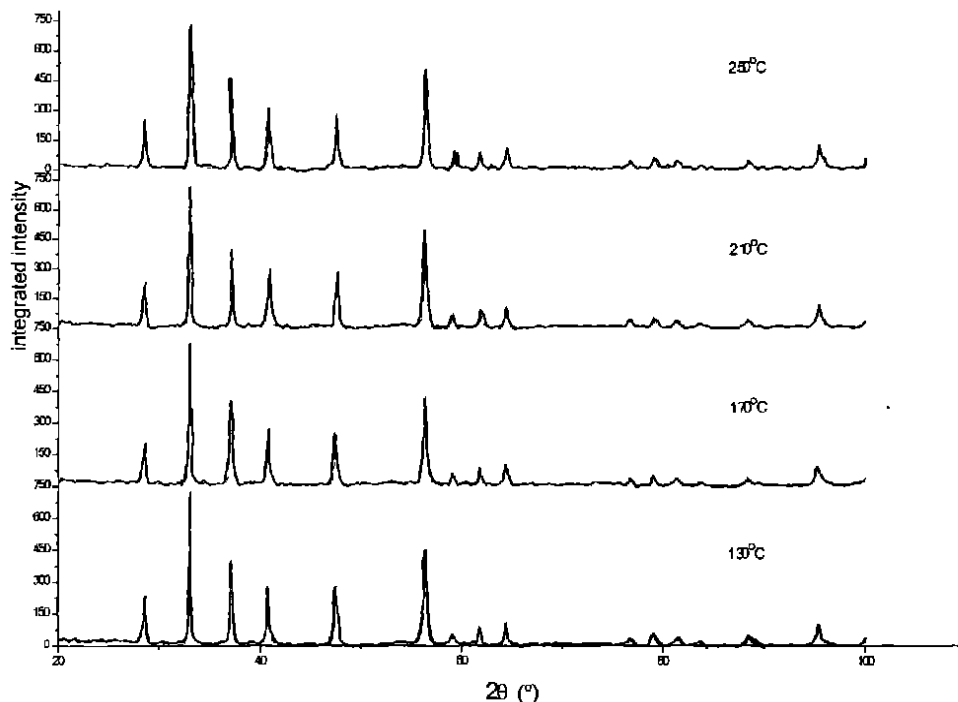


图2 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应体系固体产物XRD谱图(130℃~250℃)

Fig. 2 X-ray patterns of the product for $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system(130℃~250℃)

反应的发生,为热力学和动力学研究提供了基础。

3.2 热力学计算

研究自然界中的化学反应,需要考察其热力学可行性,即确定化学反应进行的方向,本文对 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应体系的热力学问题进行了讨论。参与反应的反应物为硫化氢和氧化铁,生成物以 FeS_2 为主,即:



反应涉及到的热力学数据如表1所示。根据表1中给出的相关数据^[7],本文计算了在不同温度下, $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应体系的吉布斯(Gibbs)自由能的变化情况,如表2所示。

由表2中的结果可以看出,在不同温度下反应的吉布斯自由能的变化均小于零,说明该反应在热力学上是可行的,能够自发进行。温度对自由能的变化有影响,随着温度的升高,反应的自由能 ΔG 的绝对值减小,从热力学的角度看,升高温度不利于反应的进行,但从动力学的角度看,温度升高,反应速度加快,反应时间缩短。

3.3 动力学计算

利用总包一级反应动力学模型处理恒速升温条件下的实验数据,求得反应过程的动力学参数,所采用的动力学模型见式(2)^[8]。

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-x)^\beta}{T^2}\right] = \ln\frac{AR}{(E+2RT)} - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式(2)中, x 为反应的转化率, β 为升温速率, T 为反应温度, E 为反应的活化能, A 为频率因子, R 为气体常数,其值为: $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

在式(2)中,以 $\ln\left[\frac{-\ln(1-x)^\beta}{T^2}\right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 进行线性迭代回归,由回归所得的斜率及截距可以分别求出活化能 E 及频率因子 A 。

对于 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应体系,由于主要考察 FeS_2 的生成情况,即不同温度下产物中 FeS_2 的含量,因此需要 FeS_2 含量的标准曲线,本文采用XRD物相分析法对 FeS_2 进行定量分析。在标准曲线的确定中,选择衍射角 2θ 在 $32^\circ\sim 34^\circ$ 之间,纯 FeS_2 和Si粉混合, FeS_2 的含量分别取10%、20%、40%、60%、80%,纵坐标为 $32\sim 34^\circ$ 之间峰的积分面积,所得到的标准曲线为 $y = 888.39x$,见图3。 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应动力学的实验中,程序升温结束后,反应产物中 FeS_2 含量测定方法和标准曲线确定方法相同,选择 2θ 在 $32^\circ\sim 34^\circ$ 之间,测量峰的积分面积,与图3对应得到不同温度下反应产物中 FeS_2 的含量,其结果见图4。同时,根据反应前后的重量差可得到反应过程的增重率曲线,见图5。

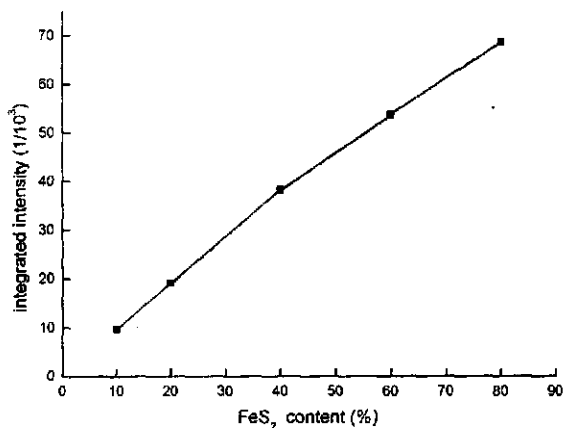
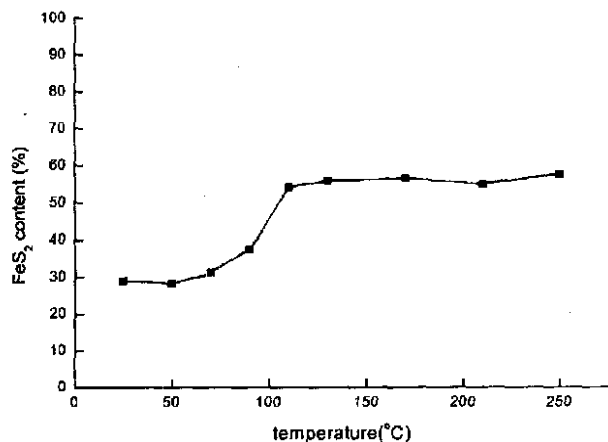
表1 H₂S—Fe₂O₃反应体系中各物种的热力学数据Table 1 The thermodynamic data of H₂S—Fe₂O₃ system

物种	生成焓 ΔH /kJ·mol ⁻¹	自由能 ΔG /kJ·mol ⁻¹	标准熵 S /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	比热容* C_p /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹			
				a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	$d \times 10^6$
H ₂ S(g)	-20.60	-33.60	205.80	26.71	23.87	0	-5.06
H ₂ O(l)	-285.83	-237.13	69.91	29.16	14.49	0	-2.02
Fe ₂ O ₃ (s)	-824.25	-742.24	87.40	98.28	77.82	-14.85	0
FeS ₂ (s)	-178.24	-166.94	52.93	74.76	5.58	-12.74	0

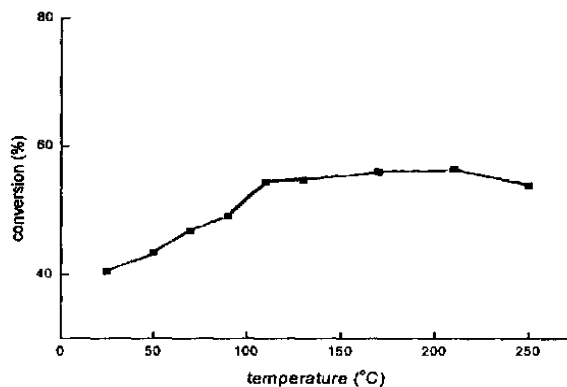
注: $C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2$, a, b, c, d 物质的特性常数。

表2 H₂S—Fe₂O₃反应的吉布斯(Gibbs)自由能的变化数据Table 2 Gibbs free energy of the H₂S—Fe₂O₃ system

温度/K	298.15	323.15	363.15	373.15	403.15
ΔG /kJ·mol ⁻¹	-168.63	-156.99	-138.29	-133.61	-119.52
温度/K	423.15	443.15	473.15	483.15	523.15
ΔG /kJ·mol ⁻¹	-110.11	-100.68	-86.48	-81.74	-62.72

图3 FeS₂含量的标准曲线Fig. 3 The standard line of FeS₂ content图4 H₂S—Fe₂O₃反应体系中FeS₂含量随温度变化的关系曲线Fig. 4 The FeS₂ content of product vs. temperature for

H₂S—Fe₂O₃ system

图5 H₂S—Fe₂O₃反应过程的增重率随温度变化的曲线Fig. 5 The weight variation vs. temperature for H₂S—Fe₂O₃ system

从图4和图5中可以看出, H₂S—Fe₂O₃反应体系在低温的情况下即可发生反应, 而且两个图有相同的变化趋势, 即随着温度的升高, 产物中FeS₂的含量增加, 反应前后的增重率也同时增加。图4中的25℃时的FeS₂含量高于50℃时的含量, 原因可能是由于反应时间的选择, 因为低温时反应转化率较低, 时间因素对反应的转化率影响较大, 而两个温度下的反应时间差别不大。当温度高于110℃后, 反应转化率相对较高, 但是FeS₂含量和增重率变化不大, 说明此时反应已趋于完全, Fe₂O₃已被完全转化, 而且在反应的生成物中, 物相也比较稳定, 主要是FeS₂和FeS两种产物。针对以上情况, 选择5个温度点25℃、50℃、70℃、90℃、110℃, 分别进行FeS₂的生成动力学和Fe₂O₃的消失动力学计算。

利用式(2)进行FeS₂的生成动力学和Fe₂O₃的消失动力学计算, 以 $\ln\left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 进行线性迭代回归, 回归曲线见图6和图7。

在图6 FeS₂的生成动力学计算中, 线性回归系数

为 0.9986, 由线性回归所得的斜率及截距可以分别求出活化能 E 及频率因子 A , 其结果为 $E = 26.164 \text{ kJ/mol}$, $A = 9.7 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ 。在图 7 Fe_2O_3 的消失动力学计算中, 线性回归系数为 0.9861, 由线性回归所得的斜率及截距求出 $E = 24.389 \text{ kJ/mol}$, $A = 3.48 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ 。

Fe_2O_3 消失的动力学参数描述了 $\text{H}_2\text{S} \sim \text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应体系中 Fe_2O_3 和 H_2S 反应生成铁的各种含硫化物的动力学特征, 而 FeS_2 的生成动力学参数只是描述了 Fe_2O_3 和 H_2S 反应生成 FeS_2 一种化合物的动力学特征。比较二者的结果发现, Fe_2O_3 和 H_2S 反应生成铁的各种含硫化物的活化能略低于生成 FeS_2 的活化能, 说明 Fe_2O_3 和 H_2S 反应生成 FeS_2 比生成其它含铁多硫化物难度大, 这从动力学角度证明了 FeS_2 在铁的各种含硫化物中, 是最稳定的存在形式之一。

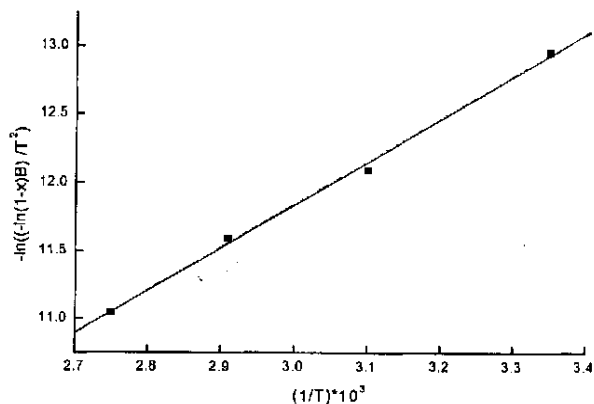


图 6 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应体系中 FeS_2 的生成动力学回归曲线
Fig. 6 The linear regression line of FeS_2 formation for $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system

3.4 反应机理初探

黄铁矿是自然界中铁的矿物中最稳定的存在形式之一, 在碳、硫和氧的循环中, 是很重要的连接体。Richard 等人^[9-14] 提出了自然界中黄铁矿形成的几种机理, 首先是几种化合物之间的连续氧化过程, FeS 氧化成 Fe_3S_4 , 然后氧化成黄铁矿 (FeS_2), 这样形成的通常是一种特殊晶形的黄铁矿, 而且在自然界中是不常见的。其次是从 FeS 或者多硫化物溶解得到的铁离子直接沉淀形成黄铁矿, 这个过程中存在复杂中间体 (比如 $\text{Fe}(\text{SH})\text{S}_x$), 与前一个过程相比, 这个过程可以在 25°C 和 15 天的时间内, 产生 50% 的黄铁矿, 但是形成的黄铁矿是一种单晶体。第三种形式是通过水溶性的硫化氢把固态的硫化亚铁氧化成黄铁矿,

在这个过程中, 硫化氢是一种良好的电子接收体, 因此可以作为氧化剂, 而自身被还原成氢气, 反应发生的温度在 $25 \sim 125^\circ\text{C}$ 之间。前人提出的黄铁矿形成的机理中, 主要是以 FeS 直接转化或者 FeS 和 H_2S 反应产生黄铁矿。本文的研究认为, 在 TSR 系统中黄铁矿的形成首先要有硫、铁来源, 硫源是干酪根降解生成的气态烃与硫酸盐在一定的温度和压力下发生反应生成的硫化氢, 铁源则是在沉积层中的氧化铁颗粒, 硫化氢与氧化铁反应生成黄铁矿, 该反应在常温的条件下即可发生。根据不同温度下模拟实验的分析结果, 可以假设反应发生的途径如下:

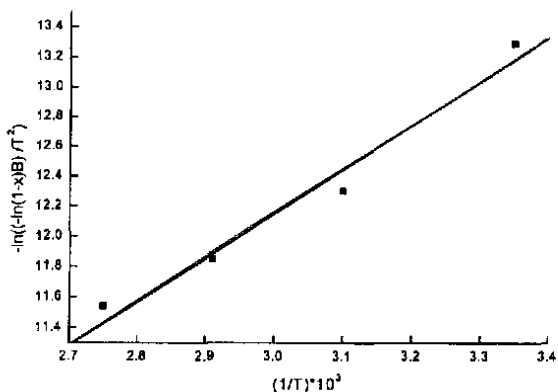
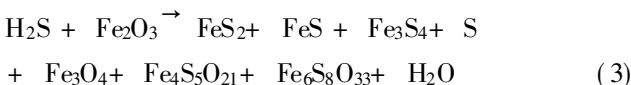


图 7 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应体系中 Fe_2O_3 的消失动力学回归曲线
Fig. 7 The linear regression line of Fe_2O_3 disappearance for $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system

$25^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$:



$50^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$:



$110^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$:



可以推断, $25^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 时生成的 Fe_3S_4 、 S 、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_4\text{S}_5\text{O}_{21}$ 、 $\text{Fe}_6\text{S}_8\text{O}_{33}$ 是 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应体系的中间产物, 而且此时尚有 Fe_2O_3 存在, 说明 Fe_2O_3 并未完全转化。随着温度升高到 $50^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 时, S 、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_4\text{S}_5\text{O}_{21}$ 和 $\text{Fe}_6\text{S}_8\text{O}_{33}$ 等逐渐消失, Fe_3S_4 依然存在, 反应的增重率依然增加 (见图 5), 说明 Fe_2O_3 并没有完全转化。当温度超过 110°C 后, FeS_2 的含量变化不大, 反应增重率变化也不大, 说明此时 Fe_2O_3 已完全转化, 产物的物相也比较稳定, 以 FeS_2 和 FeS 为主。

3.5 水介质的影响

考虑到地质条件下 TSR 反应系统多有水的存在,有必要考察水介质对 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应的影响。本文对 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系进行了初步研究,在高压釜中放置水和氧化铁颗粒,通入硫化氢气体,在 50°C 的条件下反应 1 小时。反应后产物的 XRD 谱图见图 8。

在图 8 的谱图中,有 FeS_2 、 FeS 、 Fe_3O_4 、 S 等物相,与没有水介质时的产物谱图相比,物相并没有变得十分复杂,主要衍射峰的强度基本上相同。由于 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系的反应时间较短,可以初步推断,水介质的存在将有利于 FeS_2 的生成。关于 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系有待于进一步的研究。

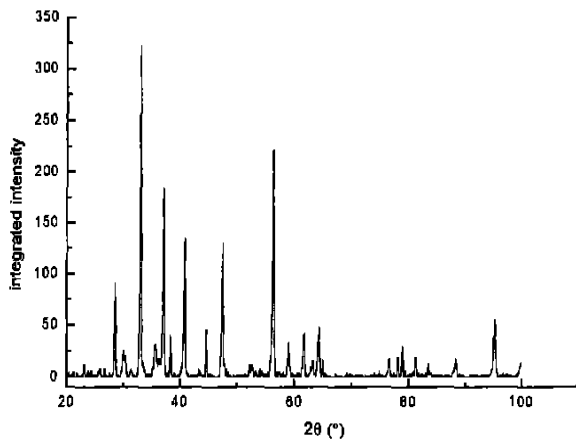


图 8 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 反应产物的 XRD 谱图(50°C)

Fig. 8 X-ray patterns of the product for $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ system(50°C)

4 结论

利用热模拟实验和 XRD 物相分析技术研究了 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应体系,表明硫化氢和氧化铁反应生成以 FeS_2 为主的混合物,混合物的组成随着温度的不同而不同,温度超过 110°C 后,物相比较稳定,主要是 FeS_2 和 FeS ,同时有一定量的水生成。

$\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应的吉布斯自由能小于零,说明在热力学上是可行的,能够自发进行,升高温度对反应不利。根据动力学模型计算出 FeS_2 的生成活化能为 26.164kJ/mol , Fe_2O_3 的消失活化能为 24.389kJ/mol 。

根据 $\text{H}_2\text{S}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应的模拟实验结果,该反应属于低温反应,而且水介质的存在将有利于反应的进行。由于反应温度较低,可以预见该反应在地质条

件下可以发生。

在 TSR 系统中铁的多硫化物的形成要有硫、铁来源,硫源主要是干酪根降解生成的气态烃与硫酸盐在一定温度压力下发生反应生成的硫化氢,铁源则是在沉积层中的氧化铁,硫化氢与氧化铁在地质温度下反应生成铁的多硫化物,从而形成合理的碳、硫和氧的循环圈。

参考文献 (References)

- 1 Machal H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—old and new insights. *Sedimentary Geology*, 2001, 40: 143~175
- 2 Machal H G, Krouse H R and Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry*, 1995, 10: 373~389
- 3 Worden R H and Snalley P C. H_2S -producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi. *Chemical Geology*, 1996, 133: 157~171
- 4 Heydari E. The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H_2S accumulation, Upper Jurassic Smackover Formation, Black Creek Field, Mississippi. *American Association Petroleum Geology Bulletin*, 1997, 81: 26~45
- 5 沈平,徐永昌,王晋江,等.天然气中硫化氢硫同位素组成及沉积地球化学相. *沉积学报*, 1997, (2): 216~219 [Shen Ping, Xu Yongchang, Wang Jinjiang, et al. Sulphur Isotopic Compositions of Hydrogen Sulphides in Natural Gases and the Sedimentary Geochemical Facies. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1997, (2): 216~219]
- 6 杨家静,王一刚,王兰生,等.四川盆地东部长兴组—飞仙关组气藏地球化学特征及气源探讨. *沉积学报*, 2002, (2): 349~352 [Yang Jiajing, Wang Yigang, Wang Lansheng, et al. The Origin of Natural Gases and Geochemistry Characters of Changxing Reef and Feixianguan Oolitic Beach Gas Reservoirs in Eastern Sichuan Basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2002, (2): 349~352]
- 7 梁英教,车荫昌主编.无机物热力学数据手册.沈阳:东北大学出版社,1993. 150~151 [Liang Yingjiao and Che Yinchang. *The Thermodynamic Data Handbook of Inorganic Compound*. Shenyang: Northeast University Press, 1993. 150~151]
- 8 李术元著.化学动力学在盆地模拟生烃评价中的应用.山东东营:石油大学出版社,2000. 89~90 [Li Shuyuan. *The Application of Chemical Kinetics to Estimate Hydrocarbon Evolution in the Basins*. Dongying Shandong: Petroleum University Press, 2000. 89~90]
- 9 David Rickard. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125 C: The rate equation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 115~134.
- 10 David Rickard and George W. Luther III. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125 C: The mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 135~147
- 11 Cahill C L, Benning L G, Barnes H L and Parise J B. In situ time-re-

- solved X-ray diffraction of iron sulfides during hydrothermal pyrite growth. *Chemical Geology*, 2000, 167: 53~ 63
- 12 Wilkin R T and Barnes H L. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 60: 4167~ 4179
- 13 Schoonen M A A and Barnes H L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of FeS₂ below 100 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 1495~ 1504
- 14 Schoonen M A A and Barnes H L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution. II. via FeS precursors below 100 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 60: 115~ 134

The Formation of Ferric Sulfide in the TSR System for the Carbonate Rock

YUE Chang-tao LI Shu-yuan DING Kang-le ZHONG Ning-ning

(State Key Lab of Heavy Oil Processing, School of Chemical Engineering, University of Petroleum, Beijing 102249)

Abstract Organic-inorganic reactions in the process TSR (Thermochemical Sulfate Reduction) are the main reasons to result in hydrocarbon disappearance. Metal sulfide formation is very important in geochemical cycle of G-S-O system. In this paper, thermal simulation experiments were carried out using autoclave at definite temperature and pressure. The properties of the products were characterized by X-ray diffraction method to investigate the reaction pathway. The thermodynamics and kinetics of H₂S-Fe₂O₃ systems were discussed. It is found that H₂S-Fe₂O₃ reaction can proceed spontaneously and increasing temperature is disfavored for H₂S-Fe₂O₃ system. The products of H₂S-Fe₂O₃ systems were complex Fe-S materials and the primary compound is FeS₂. On the basis of the experimental data, the reaction mechanism was discussed tentatively. The study on the formation of ferric sulfide in the TSR system for the carbonate rock is a novel way to explain the organic-inorganic reactions in deep environment. Further research on this subject is necessary in the future to understand more details of the TSR system and issue of hydrocarbon destruction in gas reservoirs.

Key words carbonate rock, TSR, H₂S-Fe₂O₃ system, simulation experiment