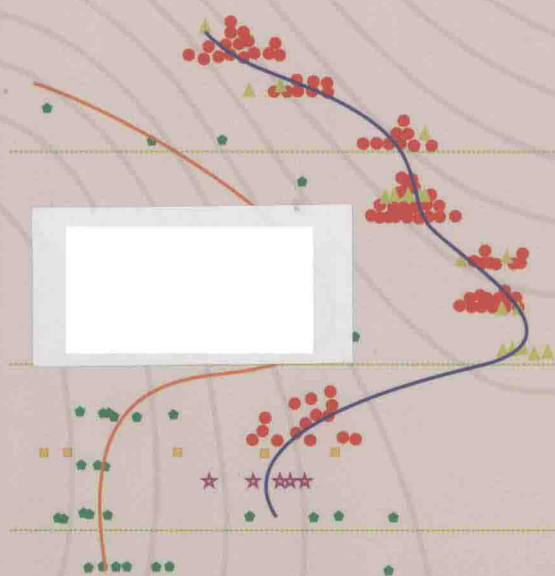


含硫天然气的形成与分布

——以四川盆地为例

刘文汇 腾格尔 高 波 等 著
张中宁 张建勇 张殿伟



科学出版社

含硫天然气的形成与分布

——以苏南盆地为例

张其成 孙建忠 徐一强 等 著
张其成 孙建忠 徐一强 等 著



中国地质大学出版社

含硫天然气的形成与分布

——以四川盆地为例

刘文汇 腾格尔 高 波 等 著
张中宁 张建勇 张殿伟

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是针对含硫天然气形成演化和聚集成藏的一本专著,系统介绍含硫天然气的基本概念、研究方法和高硫天然气成藏特征。以油气地质学、地球化学和实验地质学为手段,解剖四川盆地含硫天然气的烃源岩、碳酸盐岩储层和膏盐岩盖层之间关系,探讨天然气中高硫化氢形成机理,揭示含硫气藏形成和保存控制因素及地质条件,建立了含硫化氢天然气成藏与保存模式,总结了高硫天然气的空间分布规律,为含硫天然气勘探开发提供科学依据。全书共六章。

本书可供广大油气地质学、地球化学和油气勘探专业科技人员及相关高等院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

含硫天然气的形成与分布:以四川盆地为例/刘文汇等著. —北京:科学出版社, 2015. 1

ISBN 978-7-03-043028-1

I. ①含… II. ①刘… III. ①四川盆地-含硫气体-天然气-形成②四川盆地-含硫气体-天然气-分布 IV. ①P618.13②TE37

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 009279 号

责任编辑:胡晓春 / 责任校对:韩 杨

责任印制:肖 兴 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 1 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2015 年 1 月第一次印刷 印张:15 1/4

字数:362 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

主 要 作 者

刘文汇	腾格尔	高 波	张中宁	张建勇
张殿伟	范 明	付小东	刘全有	郑伦举
秦建中	郑建京	李立武	饶 丹	王 杰
蒋启贵	蒋小琼	王 琪	王作栋	王晓锋
张 渠	张美珍	陈红宇	承秋泉	王 强
卢龙飞	罗厚勇	胡 广		

序 言

硫化氢作为一种酸性非烃类气体主要分布在海相碳酸盐岩和白云岩气藏中，偶然在碎屑岩中也有低含量分布。含硫化氢天然气是天然气资源的重要组成部分，也是硫磺的重要来源之一。关于硫化氢的成因机制，国外许多学者从硫酸盐热化学还原作用（TSR）、微生物硫酸盐还原作用（BSR）、硫同位素分布特征和成岩体系等方面进行实验分析和研究，认为高含硫化氢天然气主要是硫酸盐热化学还原作用的结果。

随着我国对能源，特别是对绿色能源天然气的需求日益增长，对高硫化氢气田的勘探开发逐渐提到日程上，安全高效勘探开发硫化氢气藏成为我国海相层系含硫天然气勘探开发的当务之急。我国对硫化氢天然气地质研究已获得了一些重要认识，如：我国高含硫化氢天然气均在碳酸盐岩储集层中，碎屑岩天然气硫化氢含量绝大部分在民用标准之下；我国高含硫化氢气田一般分布于碳酸盐岩-硫酸盐岩地层组合中，此规律与世界含硫化氢气藏的分布规律（大约有400个，其中360个以上分布在硫酸盐岩-碳酸盐岩地层组合中）一致；膏盐的存在只是硫化氢形成的一个基本条件，储集层孔隙的发育情况、地层水中硫酸根离子的含量、储集层经历的温度条件、油气-水界面的存在、烃类组成、储集层岩石组合等，都对硫酸盐热化学还原作用的发生有重要的控制作用。

尽管对硫化氢的研究已取得一定的成果，但仍存在许多亟待解决的问题，如硫化氢的成因机理、分布规律、地质-地球化学特征以及硫化氢形成的主控因素等。硫化氢天然气地球化学特征及其成因研究是预测硫化氢天然气及其气田分布的重要手段，也是进行气源对比和确定含硫化氢天然气对人及设备伤害级别的重要环节，但我国目前这些研究薄弱且不规范。硫化氢气组分及其硫同位素是气源对比和成因研究的主要指标，但至今我国硫同位素研究成果不多且缺乏系统性，难以将其作为气源对比和成因鉴定的指标。目前国内外对硫化氢的形成机制、分布规律、成藏控制因素还缺乏系统的研究，还不能有效地预测地层中的硫化氢。

针对上述问题，刘文汇等研究团队在全面调研国内外学者对硫化氢天然气研究的基础上，以我国四川盆地为典型研究对象，系统研究了天然气中硫化氢成因和高含硫天然气成藏的过程及其主控因素。

四川盆地是我国构造相对稳定、富含天然气的大型海、陆相叠合盆地。该地区油气地质条件复杂，天然气热演化程度高、多源多期成藏、经历了TSR改造等，是高含硫化氢天然气形成演化、聚集成藏研究的最有利地区。该书针对四川盆地高含硫化氢天然气形成机理、高含硫化氢气藏的关键地质条件等科学问题，将油气地球化学和沉积岩石学相结合，应用宏观与微观、有机与无机、地质与地球化学等相结合的方法，对高含硫天然气进行常规地球化学、硫化氢和硫酸盐矿物的硫同位素、稀有气体同位素以及C₆—C₈轻烃的较为系统分析，建立了高含硫化氢天然气成因判识模式。作者注重烃源岩、碳酸盐岩储集层和储集层上下硫酸盐岩地层组合三者之间相互联系的综合研究，通过硫酸盐热化学反应（TSR）的模拟实验和沉积层中硫酸盐矿物与硫化氢气体的硫同位素组成对比分析，研究硫化氢形成的地质条件及其控制因素。通过对川东北及其邻区高含硫化氢气藏的解剖及其与低含硫化氢气藏成藏条件的对比，揭示高含硫化氢气藏的成藏机理。结合区域地质、模拟实验研究及油气藏解剖，总结高含硫化氢天然气的空间分布规律，提出普光气田“优源优储，早期聚集；藏内成硫，裂解成气；抬升运聚，调整成藏”的成藏过程，为高含H₂S天然气的勘探开发提供科学依据。

该书是我国首部系统研究含硫天然气藏形成与分布的专著。以刘文汇为首的中青年作者群，年富力强，创新盈盈，长期致力于天然气地质学、地球化学的研究，其中刘文汇、秦建中和郑建京还与我一起参加过多次天然气科技攻关项目，在油气成因理论和油气成烃成藏地球化学示踪体系等方面取得多项重要成果，为中国近期天然气工业快速发展做出了贡献。该专著是他们研究高含硫化氢天然气形成与成藏的结晶，不仅对我国含硫化氢天然气勘探开发有重要指导作用，而且对认识和防范高含硫化氢天然气具有积极作用。因此，该专著理论和实践并重，对高含硫化氢天然气勘探与安全生产都有好处，值得大家一读，读后定受益匪浅。



2013年3月10日

前 言

高含硫天然气藏拥有相当大的资源量，是天然气的重要来源。高硫化氢气田是双资源型气田，既有烷烃气资源，硫化氢经脱硫又可成为硫资源。据统计，目前全球已发现 300 多个具有工业价值的高含硫气田，我国硫化氢含量大于 1% 的天然气储量约占全国天然气储量的四分之一，主要分布在与碳酸盐岩沉积层系有关的四川盆地、鄂尔多斯盆地、塔里木盆地和渤海湾盆地。随着国民经济的发展，国家对天然气的需求逐年增加，对高含硫天然气田的勘探开发也被提上了议事日程。近年来，在川东北地区下三叠统飞仙关组陆续发现普光、渡口河、铁山坡和罗家寨等大中型含硫气田（藏）。这些气藏的天然气中硫化氢的含量较高，普遍达 12%~17%，某些气藏的硫磺储量达到数百万吨。天然气中硫化氢的存在对天然气的勘探开发和利用产生重大安全影响。硫化氢作为天然气中的酸性气体，对钻井设备具有强烈的腐蚀作用，是缩短油气井和其他矿场设备寿命的有害气体，其存在大大增加了气田的勘探开发成本和技术难度。同时，硫化氢又是一种剧毒气体，其泄漏可造成巨大的人身伤亡和环境污染，在钻采过程中发生灾难性的后果。在高含硫天然气藏的开发过程中，曾发生多起人员伤亡事故。硫化氢极强的毒性和腐蚀性给含硫化氢天然气的勘探开发也带来了极大的困难和挑战。近年来针对川东北高含硫天然气做了大量工作，一些学者认为硫化氢是由于硫酸盐热化学反应（TSR）的结果，但地质与地球化学证据还需夯实，特别是该区 H_2S 的形成机理及以此为基础的形成条件及其主控因素成为勘探开发的关键。系统的天然气中硫化氢形成和聚集的地质地球化学研究，有助于加深高含硫气藏成藏机理和分布规律的认识，明确高含硫天然气的勘探潜力和资源前景，对我国海相碳酸盐岩层系天然气勘探决策的制定和部署将起到重要指导作用。

我国硫化氢天然气的研究起步较晚，积累的有用分析资料也很少。1958 年在四川盆地首次发现硫化氢天然气，1982 年阎俊峰等报道我国华北油田下第三系发现高含硫天然气，硫化氢含量高达 92%，这也是世界上含硫化氢最高的气藏之一。但比较系统地开展硫化氢研究的工作则是从 1984 年开始。戴金星综合运用国内外资料，分别于 1984 年和 1985 年提出了硫化氢天然气的分类方案和成因类型，同时还对硫化氢天然气的分布规律做了一定的分析；1987 年王新洲等开展了硫化氢生成的热模拟实验，为硫化氢热演化和热成因模型的建立提供了最基础的实验数据；1992 年樊广锋等总结了硫化氢天然气的地球化学特征、形成条件，对中国可能的硫化氢天然气分布进行了预测，认为中国中部和东部是硫化氢天然气的主要分布区；1997 年沈平等首次对四川盆地天然气中硫同位素进行分析，获得了一批宝贵的地球化学资料，并提出了一些硫同位素地质研究应用方面的新认识。尽管硫化氢也是天然气的一种常见组分，但由于硫化氢在多数天然气中的含量较低，且高含硫天然气主要分布于含蒸发岩的碳酸盐岩中，而我国长

期以来又以陆相层系的油气勘探为主,致使对硫化氢的认识不够,硫化氢的天然气地质研究与天然气中的其他组分地质研究相比要薄弱得多,对硫化氢成因和地球化学特征,缺乏从烃源岩、储层、膏盐层以及成因方面的深入研究。在硫化氢天然气地球化学研究方面,我国对硫化氢组分及其同位素测试分析因其特殊的化学性质及安全性等因素而非常薄弱。

四川盆地是我国构造相对稳定、富含天然气的大型海、陆相叠合盆地,其中震旦系至中三叠统为海相碳酸盐岩层系沉积。已发现卧龙河、威远、普光、建南等大中型气田。近年来,在海相层系油气勘探取得了重大突破,陆续发现一批大型—特大型气田,该地区成为国内外瞩目的海相油气勘探开发的热点地区。由于该地区油气地质条件复杂、天然气演化程度高、多源多期成藏、TSR 后期改造等原因,该区成为天然气地球化学特征,特别是高硫天然气形成演化、聚集成藏研究的最有利地区。对解决下述问题有着重要的独特优势:

(1) 硫化氢成因机理与控制因素

自然界中硫化氢的成因一般可以分为两大类:生物成因和热化学成因。生物成因硫化氢的形成有两种方式,一种是生物降解成因,另一种是生物化学成因;热化学成因包括热降解成因、热化学还原成因和高温合成成因,但都受热力场的控制与影响。从硫化氢的成因机理和聚集规律上看,形成大规模硫化氢气体需要微生物硫酸盐还原(BSR)或硫酸盐热化学还原(TSR)作用,而 TSR 是形成硫化氢的主要作用。在 TSR 早期,也可能发生 BSR,因此不排除这些高含硫气田早期发生 BSR 反应的可能。两种反应过程的控制因素仍不明确,各种烃类(主要是甲烷—丁烷)参与 TSR 反应的活性,反应形成硫化物的种类和数量,反应的温度、转化率、反应速率等关系仍需要进一步的工作。尽管四川盆地高含硫天然气硫化氢为 TSR 成因已成为基本共识,但地质与地球化学证据还不充分,尚缺乏气源岩、碳酸盐岩储层、膏盐层三者之间的综合研究,特别是硫化氢的成因机理与控制因素以及其对含硫天然气成藏过程的影响尚不明确。

(2) 高含硫天然气的地球化学特征

硫化氢天然气地球化学特征及其成因研究是预测硫化氢天然气及其气田分布的重要手段,也是进行气源对比和确定含硫化氢天然气对人及设备伤害级别的重要环节,需要规范研究。系统的硫同位素研究成果可作为气源对比和成因鉴定的指标,不同成因硫化氢天然气的组成及稳定同位素特征将用于高含硫天然气的形成条件和形成环境的追溯,确定烃类气体与硫化氢气体的亲缘关系。

(3) 含硫天然气藏形成的关键地质条件

虽然已发现的所有高含硫气田与地层中石膏的分布有密切的关系,但并非所有的含硫酸盐的碳酸盐—蒸发岩地层都会有含硫化氢天然气的形成与产出,说明硫化氢的形成,不仅需要含硫酸盐的碳酸盐—蒸发岩地层作为物质基础,还需要其他多种地质因素的配合。需要从烃源岩、碳酸盐岩储集层和储层中硫酸盐地层三者之间相互关系的综合研究评估预测硫化氢天然气的空间分布。需要对比分析生物成因和热化学成因两种类型高含硫天然气藏及相似地质条件下形成的特低含硫或不含硫天然气藏的成藏机理,进而分析并总结高含硫天然气富集成藏的主控因素,完善不同类型含硫天然气藏的成藏模式。

围绕上述问题,在认真总结和吸收前人工作的基础上,本研究将油气地球化学和沉积岩石学相结合,以现代地球化学实验分析技术为手段,应用宏观与微观、有机与无机、地质与地球化学等相结合的方法,在对高含硫天然气进行常规地球化学分析的基础上,辅助以硫化氢和硫酸盐矿物的硫同位素分析、稀有气体同位素分析、 C_6-C_8 轻烃等手段进行四川盆地天然气的成因判识;在对国内外硫酸盐成因研究进行大量资料调研和分析的基础上,通过硫酸盐热化学反应(TSR)的模拟实验和沉积层中硫酸盐矿物与硫化氢气体的硫同位素组成对比分析,研究硫化氢形成的地质条件及其控制因素;通过对四川盆地不同含量硫化氢天然气田烃源岩、碳酸盐岩储层和盖层(硫酸盐岩)组合三者之间的综合研究和对川东北及其邻区高含硫天然气藏的解剖及其与常规低含硫化氢天然气藏成藏条件的对比研究,分析硫化氢在天然气藏成藏和保存中的作用,总结高含硫气藏的成藏机理。结合区域地质、模拟实验研究及油气藏解剖的相关成果,研究天然气中硫化氢形成的控制因素及地质条件,总结高含硫硫化氢天然气的空间分布规律,深化了对高硫天然气形成与聚集的认识,为高硫天然气的勘探提供科学依据。

本书是以国家自然科学基金重点项目“南方海相层系多形式烃源成烃过程示踪”(40739902)和中国石化股份公司科研项目“川东北高含硫天然气成藏机理及分布规律研究”(P05038)课题为主,在包括国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2012CB214801)等多个项目研究成果基础上提炼、集成和深化而成,是几十位科研人员多次讨论、共同研究的结晶。参加研究工作的主要人员有刘文汇、腾格尔、高波、张中宁、张建勇、张殿伟、范明、付小东、刘全有、郑伦举、秦建中、郑建京、李立武、饶丹、王杰、蒋启贵、蒋小琼、王琪、王作栋、王晓锋、张渠、张美珍、陈红宇、承秋泉、王强等。全书由刘文汇主持撰写,包括提出编写提纲、各章节内容安排调整及最后统一修改定稿,腾格尔、卢龙飞、罗厚勇和胡广等参加了全部统编工作。具体编写分工:前言,刘文汇;第一章,刘全有、刘文汇;第二章,张中宁、李立武、郑建京;第三章,张建勇、郑伦举、范明;第四章,腾格尔、付小东、高波、张中宁;第五章,高波、张殿伟、刘文汇;第六章,腾格尔、刘文汇;结语,刘文汇。

研究工作和编写过程中,得到了中国石化科技部、中国石化石油勘探开发研究院和中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心领导和专家的指导和支持,在此表示衷心感谢!特别感谢中国石油勘探开发研究院戴金星院士在百忙之中审阅书稿并作序,这是对该研究群体的最大鼓舞!同时感谢参与研究和实验的现场人员、实验测试人员在研究工作中的辛勤劳动和默默奉献。

刘文汇

2013年5月20日

目 录

序言

前言

第一章 含硫天然气的基本概念和性质	1
1.1 硫的地球化学与硫化氢的基本性质	1
1.2 含硫天然气的基本类型及硫化氢成因	14
1.3 含硫天然气藏分布与成藏地质条件	20
参考文献	22
第二章 含硫物质组分及硫同位素分析方法	26
2.1 天然气中硫化氢含量及其硫同位素分析方法	26
2.2 有机质及流体中含硫化合物及测定方法	44
2.3 固体化合物中硫的同位素分析方法	46
2.4 单质硫的硫同位素分析方法	50
参考文献	50
第三章 硫化氢形成的实验地质研究	52
3.1 硫化氢形成模拟实验研究现状	52
3.2 模拟样品选择及实验方法研究	60
3.3 模拟实验结果及地质分析	65
3.4 硫化氢形成机理分析	82
参考文献	99
第四章 沉积盆地中含硫物质形成及分布	103
4.1 含硫物质的赋存状态及硫酸盐岩层分布	103
4.2 烃源及其含硫物质	106
4.3 储层中的含硫物质分布及地化特征	131
4.4 地层水中含硫物质分析	142
参考文献	152
第五章 含硫天然气地球化学及成因判识	156
5.1 含硫天然气地球化学基本特征	156
5.2 含硫天然气同位素地球化学	164
5.3 含硫天然气成因判识	174
5.4 含硫天然气示踪体系	181
参考文献	184

第六章 高含硫天然气藏（田）形成与分布·····	186
6.1 硫化氢形成及聚集的地质条件·····	186
6.2 高含硫气藏（田）中硫化氢形成机理·····	189
6.3 高含硫天然气田（藏）的成藏机理及预测·····	197
6.4 高含硫天然气藏（田）分布特征·····	219
参考文献·····	227
结语·····	230

第一章 含硫天然气的基本概念和性质

1.1 硫的地球化学与硫化氢的基本性质

1.1.1 硫的基本性质与硫化氢

为了更好地理解自然界硫化氢气体的形成和在流体矿藏中的聚集，我们简要归纳一下硫的化学性质，以便在后文中探讨天然气中硫化氢的来源和演化中予以应用。

1.1.1.1 硫的基本性质

硫元素 (S) 原子序数 16，相对原子质量为 32.07，为淡黄色晶体，属非金属元素类型。在自然界，硫元素以单质硫和化合态硫两种形态赋存。单质硫有几种同素异形体，最常见的是晶状的单斜硫和斜方硫。菱形硫（斜方硫）又叫 α -硫 (S_8)，密度 2.07g/cm^3 ，熔点 112.8°C ，沸点 444.674°C ；单斜硫又叫 β -硫 (S_8)，密度 1.96g/cm^3 ，熔点 119.0°C ，沸点 444.6°C 。纯粹的单质硫密度 1.96g/cm^3 ，熔点 120.0°C ，沸点 444.6°C 。硫元素导热性和导电性都差，性松脆，不溶于水，但易溶于有机溶剂二硫化碳 (CS_2)。无定形硫主要有弹性硫，是由熔态硫迅速倾倒在冰水中所得。不稳定，可转变为晶状硫。晶状硫能溶于有机溶剂如二硫化碳中，而弹性硫只能部分溶解。化合价为 -2 、 $+2$ 、 $+4$ 和 $+6$ 。第一电离能 10.360 电子伏特。化学性质比较活泼，能与氧、金属、氢气、卤素（除碘外）及已知的大多数元素化合。它存在正氧化态，也存在负氧化态，可形成离子化合物、共价化合物和配位共价化合物。

自然界重要的硫化物是黄铁矿，其次是有色金属元素 (Cu、Pb、Zn 等) 的硫化物矿。天然的硫酸盐中以石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 最为丰富。硫在自然界中存在有单质状态，每一次火山爆发都会把大量地下的硫带到地面。硫还与多种金属形成硫化物和各种硫酸盐，广泛存在于自然界中。

硫是一个很活泼的元素，除金、铂外，硫几乎能与所有的金属直接加热化合，生成金属硫化物，在适宜的条件下能与除惰性气体、碘、分子氮以外的元素直接反应。硫容易得到或与其他元素共用两个电子，形成氧化态位 -2 、 $+6$ 、 $+4$ 、 $+2$ 、 $+1$ 的化合物。 -2 价的硫具有较强的还原性， $+6$ 价的硫只有氧化性， $+4$ 价的硫既具有氧化性也具有还原性。

硫原子的价电子层结构为 $3s^2 3p^4$ ，还有可以利用的空 $3d$ 轨道，因此硫在形成化合物时有如下的价键特征：①形成离子键。S 原子可以从电负性较小的原子接受 2 个电子，形成离子，生成离子型硫化物。②形成共价键。S 原子可以与电负性相近的原子形成共价键，另外它的 $3s$ 和 $3p$ 中的成对电子可以拆开进入它的 $3d$ 空轨道，然后参加成

键。③形成多硫链。从单质硫的结构特征看,硫有形成长硫链—— S_n ——的习性,长硫链也可以成为形成化合物的结构基础。这个特点是其他元素少见的。当长硫链中 S 原子的个数 $n=2$ 时,也可以叫做过硫化物,类似于氧的过氧化物。例如离子型的过硫化亚铁 FeS_2 、过硫化钠 Na_2S_2 ,共价型的过硫化氢 H_2S_2 、 S_2Cl_2 。在过硫化物中 S 的氧化数为 -1 或 $+1$ 。当长硫链中 S 原子的个数 $n \geq 2$ 时,还可以生成多硫化氢 H_2S_n (硫烷)、多硫化物 MS_n 和连多硫酸 $H_2S_nO_6$ 。

1.1.1.2 自然界硫化物的性质

自然界硫化物主要包括有机硫化物 and 无机硫化物两大类。无机硫主要由硫化物硫组成,硫酸盐硫微量,元素硫更少。无机硫化物指电正性较强的金属或非金属与硫形成的一类化合物。大多数金属硫化物都可看作氢硫酸的盐。由于氢硫酸是二元弱酸,因此硫化物可分为酸式盐 (HS, 氢硫化物)、正盐 (S) 和多硫化物 (S_n) 三类。

自然界金属硫化物硫绝大部分是以硫化铁 (黄铁矿及少量白铁矿,分子式都是 FeS_2) 的形态存在,偶尔可见闪锌矿 (ZnS)、方铅矿 (PbS)、黄铜矿 ($Fe_2S_3 \cdot CuS$) 和砷黄铁矿 ($FeS_2 \cdot FeAs_2$)。因此,人们通常把硫化物硫称为硫铁矿硫或黄铁矿硫。金属硫化物大多数是有颜色难溶于水的固体,碱土金属硫化物微溶于水,铵的硫化物易溶于水。硫铁矿硫的来源主要有两种:一种来源于成煤植物及其转化产物,另一种来源于环境水中,即水中硫酸盐类还原生成。

碱金属硫化物和硫化铵易溶于水,由于水解其溶液显碱性。碱土金属、钪、钇和镧系元素的硫化物较为难溶。当阳离子的外层电子构型为 18 电子和 $18+2$ 电子时,往往由于较强的极化作用而形成难溶的、有颜色的硫化物。大多数不溶于水的硫化物可溶于酸并释放出硫化氢,极难溶的少数金属硫化物 (如 CuS 、 HgS) 可用氧化性酸将其溶解,此时硫离子被氧化成硫而从溶液中析出。

硫化物是一系列金属、半金属元素与硫元素结合而成的矿物。矿物种数有 200 种左右,尽管本类矿物只占地壳总质量的 0.15% ,其中绝大部分为铁的硫化物,其他元素的硫化物只相当于地壳总质量的 0.001% ,分布量有限,但却可以富集成具有工业意义的矿床,主要有有色金属,如 Cu 、 Pb 、 Zn 、 Hg 、 Sb 、 Bi 、 Mo 、 Ni 、 Co 等均以本大类矿物为主要来源,故本类矿物在国民经济中具有重大意义。

依据成分中硫离子价态的不同和络阴离子的存在与否,硫化物矿物相应分为三类:单硫化物,硫以 S^{2-} 形式与阳离子结合而成,绝大多数为黑色;双硫化物,硫以哑铃状对阴离子 $[S_2]^{2-}$ 形式与阳离子结合而成;硫盐矿物,硫与半金属元素砷、锑或铋组成锥状络阴离子 $[AsS_3]^{3-}$ 、 $[BiS_3]^{3-}$,以及由这些锥状络阴离子相互联结组成复杂形式的络阴离子与阳离子结合而成。

有机硫化物指含有二价、四价和六价硫的有机化合物。根据具体情况的不同,有机硫化物可包括:硫醚 ($R-S-R$)、硫酚/硫醇 ($Ar/R-SH$)、硫醛 ($R-CSH$)、硫代羧酸和二硫化物 ($R-S-S-R$) 等。含碳硫键的有机化合物存在于石油和动植物体内。从数量上说,有机硫化物仅次于含氧或含氮的有机化合物。有机硫化物可分为含二价硫的有机化合物和含高价 (四价或六价) 硫的有机化合物两大类。第一类化合物

多数与其相应的含氧化合物在结构和化学性质方面相似,个别的第二类化合物也有同样现象。含二价硫的有机化合物包括:①硫醇和硫酚, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ 。②硫醚, $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$ 。③二硫化物, $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$ 。④多硫化物, $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$ 。⑤环状硫化物。此外,还有含硫杂环化合物和硫代醛、酮、羧酸及其衍生物。

有机硫主要来源于沉积有机质原始生物体中的蛋白质。有机硫的组成成分多为硫醚或硫化物、二硫化物、硫醇或羧基化合物,次为噻吩类杂环硫化物和硫醚化合物,这些化合物结合在沉积有机大分子结构中或其侧链中,比较均匀地分布在沉积有机质中。

1.1.1.3 硫的氧化物、含氧酸及其盐

1) 硫的氧化物

硫的氧化物有 S_2O 、 SO 、 S_2O_3 、 SO_2 、 SO_3 、 S_2O_7 、 SO_4 等,其中自然界最重要的是 SO_2 和 SO_3 。

(1) 二氧化硫

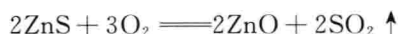
SO_2 分子是弯曲形的,硫原子 sp^2 杂化,其中两个杂化轨道与氧成键,另一杂化轨道中有一对孤电子对。 $\angle\text{OSO}$ 为 119.5° ,键长为 143pm 。 SO_2 是一种无色有刺激臭味的气体,比空气重 2.26 倍,它是一种大气污染物。空气中 SO_2 的含量不得超过 0.02mg/L 。 SO_2 是极性分子,常压下, 263K 就能液化,易溶于水,通常情况下每立方分米水能溶解 40L 的 SO_2 ,相当于质量分数为 10% 的溶液。 SO_2 是造成酸雨的主要因素之一。

SO_2 中 S 的氧化数为 +4,所以 SO_2 既有氧化性又有还原性,但还原性是主要的。只有遇到强还原剂时, SO_2 才表现出氧化性。 SO_2 可做配体,以不同的方式与过渡金属生成配合物。

硫在空气中燃烧生成 SO_2 :



金属硫化物矿高温氧化时生成氧化物,同时放出 SO_2 :



(2) 三氧化硫

气态 SO_3 分子构型为平面三角形, S 原子杂化,键角为 120° , S—O 键长 143pm ,具有双键特征 (S—O 单键长约为 155pm)。固态的 SO_3 主要以两种形式存在。一种 $(\text{SO}_3)_n$ 是石棉形的,结构与石棉相似,是由许多 SO_3 基团通过氧原子互相连接起来的长链,在链中 S—O 键长为 161pm ,端梢的 O 与 S 的键长为 141pm 。在这种结构形式中, S 原子杂化,除生成 4 个 σ 键外,还生成了 2 个 π 键。另一种固态 SO_3 是冰状结构的三聚体 $(\text{SO}_3)_3$,三个 S 原子通过 O 原子以单键连接成环状,在这种结构中 S 原子也是杂化。

纯净的 SO_3 是无色易挥发的固体,熔点 289.9K ,沸点 317.8K 。 SO_3 中 S 原子处于最高氧化态 +6,所以 SO_3 是一种强氧化剂,特别在高温时它能氧化磷、碘化物以及铁、

锌等金属。 SO_3 极易吸收水分，在空气中强烈冒烟，溶于水即生成硫酸并放出大量热。

2) 硫的含氧酸及其盐

(1) 亚硫酸及其盐

SO_2 溶于水就生成亚硫酸，亚硫酸只存在于水溶液中，在地下流体中广泛存在。它是弱的二元酸，可以生成两种盐，即正盐（ M_2SO_3 ）和酸式盐（ MHSO_3 ）。碱金属的亚硫酸盐易溶于水，水解显碱性；其他金属的正盐均微溶于水，而所有的酸式盐都易溶于水。在亚硫酸和它的盐中，硫的氧化数是+4，居中间氧化态，所以亚硫酸及其盐既有氧化性又有还原性，但它们的还原性是主要的。亚硫酸盐比亚硫酸具有更强的还原性。在碱性溶液中亚硫酸盐是一种强还原剂。亚硫酸及其盐虽然是相当强的还原剂，但也能被比它更强的还原剂（如 H_2S 等）还原成单质硫，而表现出氧化性。例如：



亚硫酸及其盐受热容易分解，遇到强酸也立即分解。

(2) 硫酸及其盐

SO_3 溶于水即生成硫酸并放出大量的热。硫酸盐是由硫酸根离子（ SO_4^{2-} ）与其他金属离子组成的化合物，都是电解质，且大多数溶于水。硫酸盐矿物是金属元素阳离子（包括铵根）和硫酸根相化合而成的盐类。由于硫是一种变价元素，在自然界可以呈不同的价态形成不同的矿物。当以最高的价态 S^{6+} 与四个 O^{2-} 结合成 SO_4^{2-} ，再与金属元素阳离子化合即形成硫酸盐。在硫酸盐矿物中，与硫酸根化合的金属阳离子有二十余种。其中最主要的是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 。硫酸盐硫的主要存在方式是石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），另有少量绿矾（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）、重晶石（ BaSO_4 ）等硫酸盐矿物。硫酸盐和水的作用，因阳离子结构特征不同而有不同的溶解性表现：①在 8 电子外壳阳离子的硫酸盐中，碱金属的硫酸盐是易溶于水的。其他+2、+3 阳离子的硫酸盐是难溶的，这是由于电荷增高，加强了离子间引力而造成难溶。例如 CaSO_4 、 BaSO_4 难溶于水。②18 电子外壳和不规则电子外壳的低电荷阳离子的硫酸盐，如 CuSO_4 、 ZnSO_4 、 CdSO_4 等易溶于水，主要因为这些阳离子是容易水合的（和水分子相互极化）。③较大半径的 18 和 18+2 电子外壳阳离子的硫酸盐，如 Ag_2SO_4 、 PbSO_4 、 Hg_2SO_4 等难溶于水，因为阳离子之间有较强的相互极化作用。④除了碱金属和碱土金属硫酸盐外，其他硫酸盐都会有不同程度的水解作用。

硫酸盐的热稳定性与相应阳离子的电荷、半径以及最外层的电子构型有关。活泼金属的硫酸盐在高温下也是稳定的，例如 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 BaSO_4 等硫酸盐较稳定，加热到 1273K 时也不分解。这是由于这些盐的阳离子具有低的电荷和 8 电子构型，离子极化作用小。较不活泼金属的硫酸盐，例如 CuSO_4 、 Ag_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 PbSO_4 等，它们的阳离子多是高电荷和 18 电子构型或不规则构型，离子极化作用较强，高温下，阳离子向硫酸根离子争夺氧。因此，这些硫酸盐在高温下一般先分解成金属氧化物和 SO_3 ，有的则进一步分解为金属。

自然界的硫酸盐常以复盐形式存在。可溶性硫酸盐从溶液中析出的晶体常带有结晶水，如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 等。这些带结晶水的盐通常

也称为矾,如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 称为胆矾或蓝矾, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 称为绿矾, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 称为皓矾等。目前已知的硫酸盐矿物种数有 170 余种。虽然它们只占地壳总重量的 0.1%,但它们中的石膏、硬石膏、重晶石、芒硝等均能富集成具有工业意义的矿床。硫酸盐矿物多数是成分比较复杂的盐类,因此晶体结构中对称程度较低,主要属于单斜晶系和正交晶系。而且由于大多数硫酸盐矿物含有水,因此其最突出的物理性质是硬度低,一般在 2~3.5 之间。另外,颜色一般为无色和白色,相对密度一般介于 2~4 左右。由于硫酸盐矿物的形成需要富氧和低温的条件,因此,地表是最适宜于形成硫酸盐矿物的地方。在本类矿物中,外生成因远比内生成因的重要。其中由原生金属硫化物氧化后而成的硫酸盐矿物,在种类上几乎占本类矿物的一半。而在海盆中化学沉积的硫酸盐矿物主要是钾、钠、钙、镁、钡、铝的含水硫酸盐。至于内生热液成因的硫酸盐矿物,主要是钡、钙、锶、铝等无水硫酸盐,见于中低温热液脉中或作为低温热液围岩蚀变的产物。

1.1.1.4 自然界的硫化氢

硫化氢为无色气体。具有臭鸡蛋气味。分子式 H_2S 。相对分子质量为 34.08。相对密度为 1.19。可燃上限为 45.5%,下限为 4.3%。

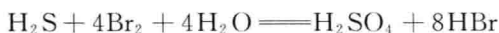
硫化氢的结构特点:硫原子已 sp^3 杂化,生成 2 个 σ 键,2 对孤电子对,分子构型为 V 形。硫的氧化数为 -2。

H_2S 在 213K 时凝聚成液体,187K 时凝固。它在水中的溶解度不大,一体积水可以溶解 2.6 体积的 H_2S 。这种溶液叫硫化氢水或氢硫酸。

H_2S 的水溶液是弱酸,它在水中的电离常数为:

$$K_{a1} = 1.3 \times 10^{-8} \quad K_{a2} = 1.3 \times 10^{-15}$$

H_2S 中 S 的氧化数为 -2,处于 S 的最低氧化态,所以 H_2S 的一个重要化学性质是它具有还原性。从标准电极电势看,无论在酸性还是碱性介质中, H_2S 都具有较强的还原性,能被 I_2 、 Br_2 、 O_2 、 SO_2 等氧化剂氧化成单质 S,甚至氧化成硫酸。



工业上利用后两个反应从含硫化氢气体中回收单质硫。

硫化氢自然产生的现象十分普遍,如城市污水和生活垃圾的腐败分解等都产生硫化氢。这些情况下产生的 H_2S 含量往往不高,对人体健康一般不会构成严重威胁。在自然界,绝大多数硫化氢赋存在油气田中。全球几乎所有发现的气藏中都或多或少含有硫化氢,其含量从刚能被检测到到占天然气体积的 90% 以上。

天然气藏中存在的硫化氢给人们勘探开发天然气带来了一系列难题。主要在于含硫气田开发必须面对的硫化氢的剧毒性、腐蚀性和开发过程中硫元素的沉积等问题。