

ГЕНЕЗИС СЕРОВОДОРОДА И СЕРЫ ПРИКАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ

Мязина Н.Г.

ФГБОУВО Оренбургский государственный Университет (ОГУ),
г. Оренбург

Введение. Сера в природе встречается в нефтях осадочных бассейнов и в областях современного вулканизма при фумарольной деятельности в виде газа и кристаллов самородной серы. Интерес к сере и сероводороду проявлялся населением планеты с началом развития человеческой цивилизации. Лечебные свойства природных сероводородных вод и грязей были известны очень давно. Сульфидные воды и грязи на организм людей оказывал благотворное влияние и избавлял кочевые племена и народы от ряда заболеваний кожи и болезней костей.

Сероводород (H_2S) химическое соединение серы с водородом, **это газ без цвета, но с характерным неприятным запахом протухших яиц.** Другое название сероводорода – сернистый водород или сульфид водорода — H_2S . Этот газ горюч, огнеопасен и ядовит, кипит при температуре $60,3^{\circ}C$. Хорошо растворим в этиловом спирте и плохо в воде, его водный раствор называется сероводородной кислотой. Наиболее распространен на болотах, около нефтяных и газовых месторождений. Токсическое действие на человека H_2S оказывает при концентрации около $0,2 \text{ мг/м}^3$. Концентрация 1 мг/м^3 является летальной. Этот газ обладает агрессивными свойствами, вызывая кислотную коррозию. Сероводородная кислота является слабым соединением, может провоцировать точечные коррозионные изменения в кислородной среде или при участии двуокиси углерода.

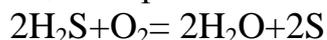
Сероводород – образуется при гниении белковых веществ; широко распространен в водах нефтегазоносных бассейнов, в нефтяных попутных газах входит в состав газовых шапок и газовых залежей. Образование серы в осадочных толщах зоны гипергенеза связано с взаимодействием сульфатов и органического вещества при участии сульфатвосстанавливающих бактерий. В погруженных частях осадочного чехла, где температуры превышают $70-80^{\circ}C$, эти процессы замедляются и генерация серы происходит в результате разложения сераорганических соединений и химического восстановления сульфатов. Почти повсеместно развиты в зонах повышенных концентраций в залежах и пластовых водах эвапоритовых формаций.

Легкая сера характерна для сульфидных минералов, сероводорода и самородной серы. Тяжелая сера содержится в сульфатах ангидритов из кальцитовых шапок кепроков соляных куполов. Отложения самородной серы, связанные с соляными куполами образовались в результате процесса бактериального восстановления ангидрита и гипса до H_2S . Который окисляется до самородной серы.

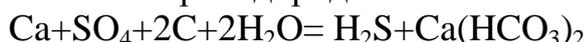
Месторождения серы возникают: 1) при вулканических извержениях; 2) при поверхностном разложении сульфосолей и сернистых соединений металлов, 3) при раскислении серноокислых соединений (главным образом гипса), 4) при разрушении органических соединений (преимущественно богатых серой асфальтов и нефти), 5) при разрушении органического вещества организмов и 6) при разложении сероводорода (а также SO_2) на земной поверхности. Независимо от этих процессов сера образуется за счет сероводорода и иногда SO_2 и SO_3 , являющихся промежуточными продуктами при разложении других сернистых образований.

Промышленные месторождения серы представлены тремя типами: 1) вулканические месторождения, 2) месторождения, связанные с окислением сульфидов, и 3) осадочные месторождения. Вулканические месторождения серы возникают путем кристаллизации возгонов. Сера в виде хорошо образованных кристаллов выстилает выходные отверстия фумарол и мелкие трещины и пустоты. Вулканические месторождения серы известны на Камчатке и Кавказе. Месторождения серы, связанные с окислением сульфидов, характерны для зоны окисления сульфидных месторождений.

Наибольшее значение по запасам имеют месторождения серы, которые возникли при формировании осадочных горных пород. В этих месторождениях исходным веществом для образования серы является сероводород. Окисление сероводорода происходит следующим образом:



Что касается происхождения самого сероводорода и путей его перехода в серу, то большинство ученых рассматривает эти процессы с биохимической точки зрения, связывая их с жизнедеятельностью организмов. В конце XIX столетия был открыт ряд микробов, которые способны перерабатывать (восстанавливать) серноокислые соли в сероводород. Вместе с тем установлено, что сероводород образуется при гниении белковых соединений и в результате жизнедеятельности некоторых видов лучистого грибка *Actynomicetes*. Среди микробов особенно выделяется род *Microspira* который населяет дно стоячих водоемов и морских бассейнов, зараженных сероводородом. Эти организмы найдены также в подземных водах и нефти на глубинах до 1000—1500 м. Специфическая связь серы с гипсом, нефтью и другими битумами (например, асфальтом и озокеритом) дает основание считать, что углерод органических соединений является источником энергии и окисляется бактериями за счет кислорода, который они получают из сульфатов (например, гипса). В этом случае весь процесс образования сероводорода имеет такой вид:



Переход сероводорода в серу может происходить биохимическим путем под влиянием других бактерий, главнейшими среди которых являются *Biggiatoa mirabilis* *Thiospirillum*. Эти бактерии, поглощая сероводород, перерабатывают его в серу, которую откладывают внутри своих клеток в виде желтых блестящих шариков. Бактерии живут в озерах, прудах и мелких частях моря и, падая на дно вместе с другими отложениями, дают начало месторождениям серы.

Образуясь в условиях земной поверхности, самородная сера является неустойчивой и постепенно окисляясь, дает начало сульфатам (в основном гипсу).

Осадочные месторождения серы известны в Поволжье. Крупные месторождения серы известны в США в штатах Техас и Луизиана, где они связаны с соляными куполами.

Экспериментальная часть. Нефтегазоносные провинции (НГП) как Прикаспийская, Волго-Уральская и т.д. является ярким примером где образуется сероводород и сера. Нахождение серы связано с осадочными породами и с месторождениями нефтей и газоконденсатов [1, 2].

В верхней части осадочного чехла в надсолевой толще до глубины 1000—1300 м, особенно в нефтеносных бассейнах, в составе растворенных газов может быть много сероводорода. Иногда в пластовых водах встречаются высокие концентрации углекислоты. Проникновение сероводорода напрямую связаны с явлением дегазации земных недр.

Влияние микрофлоры подземных вод на состав растворенных газов и миграцию некоторых микрокомпонентов достаточно велико. Наибольшее значение имеют сульфат-редуцирующие бактерии, в результате деятельности которых сульфаты превращаются в сероводород. Исчезновение сульфатов создает благоприятные условия для накопления бария, стронция, кальция. Образующийся сероводород способствует осаждению «тяжелых» металлов. Под влиянием деятельности различных групп бактерий изменяется газовый состав вод, меняется их Eh и pH, что, в свою очередь, отражается на миграции многих микрокомпонентов.

Литолого-стратиграфические комплексы подсолевого палеозоя Прикаспийской впадины в стратиграфическом диапазоне от среднего девона до нижней перми включительно представляют самостоятельные регионально нефтегазоносные комплексы. Все основные открытия, включая уникальные месторождения нефти и газа, в подсолевых отложениях Прикаспийской впадины связаны с палеозойскими рифами, развитыми в широком стратиграфическом диапазоне от среднего девона до нижней перми включительно. К ним относятся Астраханское, Карачаганакское, Тенгизское и др. месторождения.

Нефти подсолевых отложений Прикаспийской впадины независимо от стратиграфической приуроченности характеризуются близким групповым составом и относятся к метано-нафтеновому типу бензинового ряда. По содержанию неуглеводородных примесей нефть в терригенных подсолевых отложениях - бессернистая, в карбонатных комплексах - в той или иной степени сернистая.

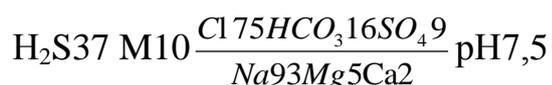
Газоконденсатные залежи Прикаспийской НГП характеризуются уникально высоким содержанием кислых компонентов. Суммарное их количество в северо-восточных и восточных районах синеклизы 6-10% (H_2S до 6%), в юго-восточных - до 24% (H_2S - 20%) и на юго-западе - до 50% (H_2S свыше 23%).

На Астраханском серогазоконденсатном месторождении газы имеют сероводородно-углекисло-метановый состав (H_2S - 22,7-26,9; CO_2 - 11,0-26,8%).

Содержание стабильного конденсата в газе 550-570г/м³, конденсат тяжелый до 0,818 г/см³, выход светлых фракций (до 300 °С) - 73%.

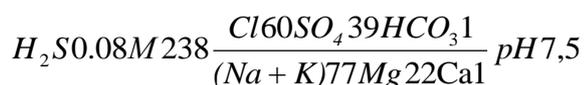
Тенгиз — уникальное, самое глубокое и крупное нефтяное месторождение в мире, его верхний нефтеносный коллектор залегает на глубине примерно 4000 метров. Тенгизский коллектор вытянулся на целых 19 километров в длину и 21 километр в ширину, высота нефтеносного пласта составляет более полутора километров. На Тенгизском и Королевском месторождениях, сера в разных концентрациях присутствует в сырой нефти и попутном газе. На газоперерабатывающем заводе нефть и попутный газ очищают от сероводорода. В 2006 году запасы серы Тенгиза на открытых площадках хранения превосходили 9 млн. тонн. В настоящее время на Тенгизе эксплуатируются 5 установок *грануляции серы* с суммарной мощностью изготовления свыше 6 тыс. тонн в день. Они обеспечивают полную *переработку серы*, получаемой на месторождении в процессе *добычи нефти*, содержащей 13% сероводорода. Тенгизское предприятия имеет — открытое хранилище более шести миллионов тонн серы. Сера это не только полезное ископаемое, но и ядовитое вещество со специфическим запахом тухлых яиц.

Сероводородные (сульфидные) минеральные воды являются наиболее ценными встречаются повсеместно на территории Прикаспийской впадины. Биологически активными компонентами в подземных водах являются H₂S и HS, суммарное содержание которых (общий сероводород) должно превышать 10 мг/л. В южной части северо-западного Прикаспия в районе п. Комсомольский с глубины 170-230 м из апшеронских отложений выведены сероводородные хлоридные натриевые воды с минерализацией от 10 до 100 г/дм³, с содержанием H₂S-37 мг/л, J-9 мг/л, Br-17 мг/л.



В Прикаспийской впадине расположено множество крупных и мелких горько-соленых озер Боткуль, Горько-Соленое (Булухта), Эльтон, Индер в окрестностях которых находятся залежи соленасыщенных от слабо до сильносульфидных сульфидно-иловых грязей (FeS % 0,05-0,15 до (FeS % >0,50). для бальнеологии [3, 4, 5].

Озеро Горько-Соленое (Булухта) неправильной формы расположено на территории Прикаспийской впадине в Волгоградской области [6]. Длина озера 14 км, максимальная ширина 7 км. На большей части озера донные отложения представлены в верхнем слое илами мощностью от 2 до 12 см. Подстилается иловая залежь глинами серого цвета. Иловые отложения озера имеют следующие показатели объемный вес-1,95-2,15 г/ дм³, влажность 27,26-42,75%, содержания сульфидов железа 0,05-0,07% (на сырую грязь). Состав грязевого состава сульфатно-хлоридный магниево–натриевый, представлен следующей формулой Курлова:



В солевом составе грязевого раствора присутствуют (%): Ca(HCO₃)₂-1. MgSO₄ – 22; Na₂SO₄ –17; NaCl – 60. Химический тип грязевого состава Па магниальный – (по Е.Ф. Посохову, В.А. Сулину), минерализация и ионный состав отражает состав рапы водоема. В окрестностях озера Горько-Соленое (Булухта), залегают лечебные соленасыщенные слабосульфидные сульфидно-иловые грязи (FeS % < 0,10). Запасы иловых отложений, залегающих в озере, при площади их распространения около 50 км² и средней мощности 0,05 м, по категории С₁ составляет 25 млн. м³. Месторождение лечебной грязи может использоваться населением в бальнеологических целях для оздоровления.

Выводы.

1. Сера осадочных месторождений находит применение в сернокислотной, целлюлозно-бумажной, спичечной, кожеобрабатывающей и других отраслях промышленности. Она используется также для производства взрывчатых веществ, при изготовлении резины, красок, разных серных препаратов. Промышленными считаются руды, которые содержат не меньше 10% серы.

2. Сера нефтяных и газоконденсатных месторождений является многоцелевым продуктом, гранулируется и продается в различные страны мира.

3. Сероводородные (сульфидные) минеральные воды являются ценным полезным ископаемым и могут использоваться в бальнеолечении.

4. В Прикаспийской впадине в окрестностях крупных и мелких горько-соленых озер Боткуль, Горько-Соленое (Булухта), Эльтон, Индер расположены залежи соленасыщенных от слабо до сильносульфидных сульфидно-иловых грязей (FeS % = 0,05-0,15 до (FeS % > 0,50). Они являются многоцелевым продуктом для бальнеологии и косметологии.

Список литературы

1 Мязина, Н.Г. *Закономерности формирования и распространения минеральных вод в гидрогеологических структурах Волгоградской области Волгоград: Издательство ВолГУ, 2008. 212 с*

2 Мязина Н.Г. *Ресурсы озер Прикаспийской впадины ее обрамления и их практическое значение // Вестник ОГУ. Оренбург. 2013. № 9 (158). С. 115-118.*

3 Мязина Н.Г. *Генезис и геохимия карстовых вод района озера Баскунчак // Н.Г. Мязина // Международные отечественные технологии освоения природных и минеральных ресурсов и глобальной энергии : материалы межд. науч. конф. – Астрахань: Изд-во Астраханского гос. Ун-та, 2006. – С.170-172.*

4 Мязина Н.Г. *Сопоставление гидрохимических особенностей озера Эльтон и Мертвого моря // Водное хозяйство России. Екатеринбург. 2013. № 1. С. 52-59.*

5 Мязина Н.Г. К истории изученности сероводородных вод Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // Ресурсопроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: материалы XII Международной конференции (Москва (Россия) – Занджан (Иран)), под ред. А.Е.Воробьева Т.В.Чекушиной.- М.: РУДН, 2013. – С.758-761.

6 Мязина Н.Г. Надсолевые гидроминеральные и бальнеологические ресурсы Прикаспийской впадины // Арчиковские чтения. Чебоксары, 2015. С. 223-229.