

Н. Б. ВАЛИТОВ

## РОЛЬ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ В ОБРАЗОВАНИИ ГЛУБИННОГО СЕРОВОДОРОДА В КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРАХ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 21 I 1974)

В последние годы, в связи с разработкой крупнейших и крупных газоконденсатных месторождений, газовая фаза которых содержит высокие концентрации сероводорода, — в месторождении Лак во Франции, в канадских месторождениях и др., резко возросла доля так называемой газовой серы, получаемой попутно при эксплуатации этих залежей. В Советском Союзе также открыты крупные газовые и газоконденсатные месторождения со свободным сероводородом в газовой фазе, запасы серы в которых соизмеримы с запасами залежей самородной серы и даже превышают последние. В связи с этим выяснение генезиса сероводорода в этих глубокозалегающих месторождениях, где пластовые температуры достигают 100–150° и более, представляет не только теоретический, но и практический интерес.

В отношении происхождения глубинного сероводорода существует несколько точек зрения, которые можно подразделить на две группы.

Согласно первой (2–4, 6), сероводород представляет собой продукт окислительно-восстановительных реакций растворенных в воде сульфатов с нефтяными углеводородами при участии сульфатовосстанавливающих бактерий. Он образуется в настоящее время в зоне гипергенеза, а в прошлые геологические эпохи — при наличии благоприятных условий.

Согласно второй точке зрения (4), образование сероводорода связано с разложением сероорганических соединений нефтей и битумов при погружении пород на значительные глубины.

Не отрицая в принципе возможностей образования  $H_2S$  вышеуказанными путями, мы предприняли попытку выявить роль элементарной серы при формировании глубинного сероводорода исходя из следующей предпосылки.

Нами было обращено внимание на то, что к сульфатно-карбонатным или карбонатным — с разным количеством сульфата — комплексам приурочены не только скопления сероводородсодержащих газов, но и энгетические месторождения самородной серы, хотя они находятся на разных термодинамических уровнях. Сероводородсодержащие газы обычно залегают на значительных глубинах (2–5 км), где пластовые температуры достигают 150° и более, самородная же сера является продуктом гипергенных преобразований в сульфатно-карбонатных комплексах при наличии нефтяных углеводородов; глубина залегания серных руд не превышает 500 м и пластовые температуры здесь порядка 20–25°.

Согласно (5, 7), все известные месторождения самородной серы сформировались в неоген-четвертичное время. Однако отсюда не следует, что образование серных месторождений или рассеянной серной минерализации не происходило в прошлые геологические эпохи. Вероятно, и в более ранние этапы геологической истории земной коры (мезозой, палеозой) создавались благоприятные условия для протекания процессов серообразования, хотя сохраниться до настоящего времени они практически не могли. Сохранению «древних» серных залежей препятствует, во-первых, размещение их в пределах нефтегазоносных провинций и, во-вторых,

термодинамическая неустойчивость элементарной серы в катагенных условиях. При последующих структурных перестройках района вследствие переформирования имевшихся здесь нефтегазовых месторождений мигрирующие нефтяные углеводороды взаимодействуют с элементарной серой с образованием сернистых разностей нефтей.

Исходя из этих предпосылок, мы поставили эксперименты по взаимодействию элементарной серы с нефтяными углеводородами при повышенных температурах с целью выяснения, не приводят ли подобные реакции к образованию глубинного сероводорода при погружении сероносных пластов на значительные глубины. Экспериментальная часть была выполнена в химической лаборатории Стерлитамакского химического завода.

В качестве реагентов были взяты газовый бензин типа «калоша» (фракция до 130°) и элементарная сера, предварительно растворенная в бензине до насыщения. Нагревание производилось в течение 10—15 час. при 175 и 200° как в чистом виде, так и в присутствии известняка (вмещающая порода).

Опыты проводились в бомбе объемом 500 мл, в которую загружали 300 мл бензина плотностью 0,69 и 1,9 г элементарной серы (предел растворимости при этих температурах), хорошо перемешивали и вели контактирование при 175 и 200°.

Первая проба была контрольной с целью определения времени появления сероводорода. При каждой температуре проводили по три опыта. Время контактирования 3; 6 и 10 час. После каждого опыта перед выгрузкой бензина из бомбы количественно определяли сероводород в газовой фазе. Для этого барботированием азотом переводили весь сероводород в титрованный раствор иода, затем избыток последнего оттитровывали  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Взятую пробу делили на три части. В первой части определяли общую серу, во второй — вели очистку от растворенного сероводорода хлористым кадмием и определяли затем общую серу, за исключением сероводородной (растворенной в бензине). В третьей части освобождались от элементарной серы металлической ртутью и определяли оставшуюся связанную серу.

В опытах с известняком в бомбу вводили раздробленный  $\text{CaCO}_3$  в количестве 30% по объему от навески бензина. Состав известняка следующий (вес. %):  $\text{CaO}$  54,38,  $\text{MgO}$  1,08,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,03,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,02,  $\text{FeO}$  0,09,  $\text{SO}_3$  общ 0,10,  $\text{CO}_2$  43,24, н.о. 0,25.

Результаты опытов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Количественные соотношения (г) форм серы в процессе взаимодействия бензина с элементарной серой

| t, °C | Состав реагирующей смеси             | Формы S в продуктах реакции | Продолжит. реакции |        |         |         |
|-------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------|--------|---------|---------|
|       |                                      |                             | 3 часа             | 6 час. | 10 час. | 15 час. |
| 175   | Бензин + S <sub>эл</sub>             | S <sub>H<sub>2</sub>S</sub> | 0,06               | 0,51   | 0,98    | 1,45    |
|       |                                      | S <sub>эл</sub>             | 1,81               | 1,32   | 0,73    | 0,05    |
|       |                                      | S <sub>св</sub>             | 0,03               | 0,10   | 0,19    | 0,40    |
|       | Бензин + S <sub>эл</sub> + известняк | S <sub>H<sub>2</sub>S</sub> | 0,30               | 0,64   | 1,20    |         |
|       |                                      | S <sub>эл</sub>             | 1,54               | 1,10   | 0,25    |         |
|       |                                      | S <sub>св</sub>             | 0,06               | 0,16   | 0,45    |         |
| 200   | Бензин + S <sub>эл</sub>             | S <sub>H<sub>2</sub>S</sub> | 0,06               | 0,60   | 1,40    |         |
|       |                                      | S <sub>эл</sub>             | 1,81               | 1,13   | 0,20    |         |
|       |                                      | S <sub>св</sub>             | 0,03               | 0,17   | 0,30    |         |
|       | Бензин + S <sub>эл</sub> + известняк | S <sub>H<sub>2</sub>S</sub> | 0,50               | 1,05   | 1,75    |         |
|       |                                      | S <sub>эл</sub>             | 1,35               | 0,70   | Нет     |         |
|       |                                      | S <sub>св</sub>             | 0,05               | 0,15   | 0,15    |         |

Сероводород при нагревании бензина с серой при температуре 175° появлялся через 2 часа 40 мин., при 200° — через 2 часа 30 мин. В присутствии известняка выделение сероводорода резко ускорялось: при 175° он появлялся через 35 мин., при 200° — через 25 мин.

Как видно из табл. 1, при нагревании бензина с серой при температуре 175° через 15 час. практически исчезает вся элементарная сера. При этом резко возрастает количество сероводородной серы, значительно увеличивается также содержание серы связанной.

В присутствии известняка еще более возрастает скорость и полнота дегидрирования бензина элементарной серой. Сероводород появляется уже через 25—35 мин., а при нагревании в течение 10 час. при 200° элементарная сера полностью исчезает из раствора. Можно предполагать, что карбонаты играют в этих реакциях роль катализатора, что прекрасно подтверждается табл. 1, из которой видно, что при 175° в присутствии известняка количество связанной серы увеличивается более чем в 2 раза по сравнению с реакцией взаимодействия бензина с элементарной серой без  $\text{CaCO}_3$ , а при 200° количество связанной серы в реакциях с известняком уменьшается в два раза по сравнению с реакцией бензина с серой без известняка. Эти данные говорят о том, что более низкие температуры способствуют осернению нефти, т. е. образованию сложных сероорганических соединений, в то время как повышенные температуры в карбонатных коллекторах при взаимодействии нефтяных углеводородов с серой благоприятствуют более полному протеканию процессов дегидрирования с образованием сероводорода.

Результаты эксперимента находятся в соответствии с геологическими условиями залегания сернистых нефтей и сероводородсодержащих газов. Для первых обычны низкие пластовые температуры (30—50°), для вторых — более высокие (порядка 100—150° и выше). Оренбургское газоконденсатное месторождение с сероводородом в газовой фазе в этом отношении является исключением.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные подтверждают реальную возможность образования глубинного сероводорода в карбонатных коллекторах при повышенных температурах за счет взаимодействия нефтяных углеводородов с элементарной серой.

В пользу того, что именно этим путем возможно образование глубинного  $\text{H}_2\text{S}$ , говорят следующие геологические данные.

1. Аномально высокие пластовые давления на большинстве месторождений сероводородсодержащих газов (среднеазиатские, Волго-Уральской области и др.). Избыточное давление по отношению к гидростатическому может быть обусловлено за счет новообразования газообразного сероводорода при взаимодействии жидких и высших газообразных углеводородов с твердой фазой элементарной серы, которые занимают значительно меньшие объемы.

2. Более высокие парциальные давления  $\text{H}_2\text{S}$  в газовой залежи по сравнению с парциальным давлением сероводорода, растворенного в подошвенной, контактирующей с залежью, пластовой воде (месторождения Средней Азии и Волго-Уральской области). В результате наблюдается миграция сероводорода из залежи в контурные и подстилающие воды. Это свидетельствует об образовании  $\text{H}_2\text{S}$  в самой залежи, а не на контакте газа с пластовыми водами.

3. Наличие в ряде газовых сероводородсодержащих месторождений Западной Канады и севера Западной Европы растворенной элементарной серы (<sup>8-10</sup>). Количество растворенной серы достигает 1,5—2,0 г на 1 м<sup>3</sup> газа (месторождения Баренбург, Бухорст, Дусте в Европе, Окотокс, Пинчер-Крик и др. в Канаде). Газовмещающими являются ангидритовые доломиты и доломиты. Характерной особенностью газов этих месторождений является очень низкое содержание гомологов метана (менее 1%) и конденсата (месторождения Западной Канады) или же их полное отсутствие

(месторождения Западной Европы). Приведенные данные говорят о том, что на этих месторождениях реакционноспособные высшие газообразные углеводороды и конденсат были практически полностью израсходованы на реакцию взаимодействия с элементарной серой с выделением сероводорода. Избыточная сера, имевшаяся в пласте, вследствие отсутствия активных компонентов перешла в газовый раствор.

Таким образом, приведенные экспериментальные материалы и геологические данные позволяют предполагать, что элементарная форма серы является необходимой предпосылкой образования сероводорода в глубинных условиях.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт геологии нерудных полезных  
ископаемых  
Казань

Поступило  
17 I 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. А. Анисимов, Сов. геол., № 3 (1970). <sup>2</sup> В. М. Белый, В. И. Виноградов, Геол. нефти и газа, № 7 (1972). <sup>3</sup> Э. Е. Лондон, А. С. Бухвалов, Геол. нефти и газа, № 1 (1973). <sup>4</sup> В. Е. Парижская, Геол. нефти и газа, № 7 (1967). <sup>5</sup> А. И. Отрепко, Тр. Гос. инст. горно-хим. сырья, в. 6 (1960). <sup>6</sup> Р. Г. Панкина, С. П. Максимов и др., Геол. нефти и газа, № 1 (1971). <sup>7</sup> Н. П. Юшкин, Литол. и полезн. ископ., № 1 (1966). <sup>8</sup> O. Buchholz, S. Peter, Oilweek, v. 19, № 28 (1968). <sup>9</sup> W. Bulian, A. Dittmar, F. Feker, Proc. VII World Petrol. Congr., 1967, Mexico, v. 6, 1967. <sup>10</sup> J. B. Hune, Oilweek, v. 18, № 43 (1967).