УДК 629.276

А.В.ПЕТУХОВ, *д-р геол.-минерал. наук*, *профессор*, *Petukhov@spmi.ru*; *AV_Petukhov@mail.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)

A.V.PETUKHOV, *Dr. in geol. & min. sc.*, *professor*, *Petukhov@spmi.ru*; *AV_Petukhov@mail.ru*
Saint Petersburg State Mining Institute (*Technical University*)

ГЕОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ СЕРОВОДОРОДА В ПРИРОДНЫХ ГАЗАХ И НЕФТЯХ В ПРОЦЕССЕ ИМПУЛЬСНОГО СЖАТИЯ ГОРНЫХ ПОРОД ПРИ ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЯХ

Проведенными экспериментами на установке типа наковальни Бриджмена установлено, что в условиях высоких давлений, сдвиговых деформаций и кратковременного действия упругих волн происходит восстановление сульфатов углеводородами. В результате рассмотренных реакций образуется сероводород и сера.

***Ключевые слова*:** давление, сдвиговые деформации, землетрясения, упругие волны, сульфатные породы, сероводород, сера.

GEODYNAMIC MODEL OF HYDROGEN SULPHIDE'S FORMATION IN NATURAL GAS AND OIL IN THE PROCESS OF ROCKS IMPULSIVE COMPRESSION UNDER CONDITIONS OF EARTHQUAKES

By experiments, conducted on the installation like Bridgeman's anvil it was determined that under conditions of high pressure, displacement deformations and elastic wave's effect of short duration, sulphates are reclaimed by hydrocarbons. As a result of this reaction sulphur and hydrogen sulphide are produced.

***Key words*:** pressure, displacement deformations, earthquakes, elastic waves, sulphate rocks, hydrogen sulphide, sulphur.

Все карбонатные резервуары, содержащие сероводородные флюиды и сернистые нефти, в той или иной степени трещиноваты и закарстованы, поэтому коллекторы в них рассматривают как сложнопостроенные: трещинно-поровые, трещинно-кавернозно-поровые, трещинно-карстовые и пр. Осернение нефтей и газов может происходить в результате внедрения серы как уже в готовые залежи углеводородов (УВ), так и в исходные нефтегазообразующие продукты. Однако в обоих случаях оно происходит за счет восстанавливаемой серы сульфатов [3]. Так как сероводород практически не реагирует с нефтяными и газообразными УВ, большинство исследователей (В.А.Успенский, О.А.Радченко, А.А.Карцев и др.) предполагают частичное его окисление до серы, которая уже значительно легче взаимодействует с нефтями. Если в большинстве месторождений сернистых нефтей в терригенных коллекторах стадии частичного окисления сероводорода до серы не фиксируются, то в карстовых карбонатных коллекторах эта стадия зачастую довольно четко проявляется [1]. Об этом свидетельствуют находки в карстовых коллекторах элементарной серы. Последняя образовывалась в гипергенных условиях во время закарстовывания карбонатно-сульфатных пород при подтоке снизу

углеводородов. Таким образом, она как бы запечатлевает один из этапов осернения нефти, подчеркивая парагенетическую связь между нефтегазоносностью и сероносностью карбонатных резервуаров, а также происходящими в них процессами карстообразования.

Впервые основные положения теории парагенезиса серы и нефти были разработаны А.С.Уклонским в 1928 г. [5]. Согласно этой теории самородная сера является продуктом окисления сероводорода, генетически связанного с нефтью. Сероводород, образующийся в процессе переформирования и разрушения нефтегазовых залежей, попадает в кислородную среду, где окисляется до элементарной серы.

Прошло более 70 лет после опубликования теории парагенезиса. За этот немалый срок были открыты многие нефтегазоносные бассейны (НГБ), на территории которых известны не только многочисленные месторождения серы, серопроявления или сероводородные источники, но и большое количество залежей нефти и газа, содержащих в значительных количествах сернистые соединения и сероводород. Сероводород может являться продуктом многих геохимических процессов, протекающих в широком диапазоне геохимических обстановок – от зон господства биохимических явлений до зон апокатогенеза. Поэтому в настоящее время существует несколько гипотез происхождения H_2S в природных газах, основными из которых можно считать следующие:

1) происхождение сероводорода за счет микробиальных процессов, происходящих с участием сульфатвосстанавливающих бактерий;

2) образование сероводорода при катагенезе рассеянного органического вещества;

3) образование сероводорода при взаимодействии природных УВ с элементарной серой;

4) образование сероводорода в результате химического взаимодействия УВ с сульфатами.

Исходя из установленных закономерностей распространения и учитывая аномально высокие масштабы рассеивания сероводорода, принято считать, что из всех этих гипотез только последняя может объяснить высокие концентрации сероводорода в природных углеводородных системах. Широкому распространению и признанию гипотезы образования сероводорода при взаимодействии сульфатов и УВ, несмотря на то, что именно она наиболее удачно описывает установленные закономерности размещения залежей сероводородсодержащих газов в различных НГБ, препятствует весьма слабое экспериментальное обеспечение применительно к термодинамическим условиям, существующим природным обстановкам. Это, на наш взгляд, объясняется тем, что ни в одном из опытов не моделировались геодинамические условия зон нефтегазообразования и нефтегазонакопления. В то же время обращает на себя внимание приуроченность регионально сероводородсодержащих комплексов к НГБ тектонически-активных (предгорных) окраин плит, т.е. расположенных в зонах и поясах, испытывавших интенсивное горизонтальное сжатие. Наличие внутриплитного напряжения сжатия, изучению которого в последние годы уделяется большое внимание [4], способствует широкому образованию дизъюнктивных и пликативных дислокаций в тектонически мобильных частях НГБ и сопровождается возникновением высоких геодинамических давлений, импульсов упругих волн и сдвиговых напряжений в сульфатно-карбонатных комплексах. Все эти процессы могут инициировать так называемые «механохимические реакции» [2], приводящие к прямому химическому взаимодействию сульфатных пород с природными углеводородами во время землетрясений даже в условиях относительно низких пластовых температур, соответствующих интервалам глубин залегания сероводородсодержащих залежей.

Для проверки этой гипотезы автором были поставлены специальные эксперименты, моделирующие такие неравновесные условия сдвиговых деформаций при высоких давлениях и имитирующие прохождение предельных УВ через трещины сульфатсодержащих пород при землетрясениях. Образцы $CaSO_4 + C_nH_{2n+2}$ представляли со-

бой спрессованные таблетки, которые подвергались быстрым деформациям сдвига (10-100 мкс) под действием упругой волны при давлениях 1-20 кбар на специальной установке. Эксперименты проводили так, чтобы образец подвергался одноосному сжатию в замкнутом объеме и воздействию импульсов упругих волн (УпВ), т.е. условиям, подобным тем, которые возникают в земной коре при землетрясениях. Упругие волны генерировали взрывом под давлением пластинок полипропилена (РР) и подводили к исследуемым образцам по стальному волноводу (рис.1). Условия эксперимента позволяли исключить влияния деформации сдвига и пластического течения материала образца (т.е. избежать его нагрева) перед воздействием УпВ. Таким образом, обеспечивалось «чистое» механическое воздействие УпВ на термостатированный при комнатной температуре образец. Подвергнутые воздействию УпВ образцы исследовали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на радиоспектрометрах «Varian-12A» и «SE/X-2547» трехсантиметрового диапазона.

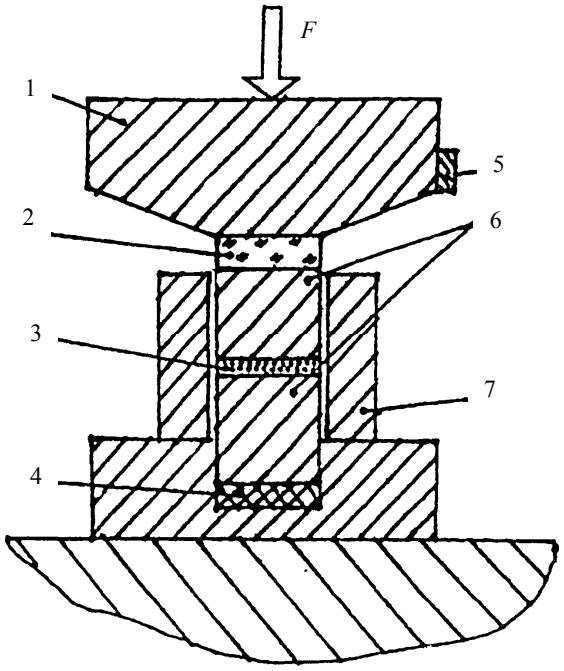


Рис.1. Схема экспериментальной установки

1 – наковальня Бриджмена; 2 – пластинка полипропилена; 3 – образец; 4 – пьезодатчик для измерения давления на образец ($V_{у.в} \sim P_{у.в}$); 5 – пьезодатчик для запуска осциллографа С9-8 на импульсное измерение; 6 – стальные волноводы; 7 – стальная обойма

Диаграмма нарастания давления на образец, измеренного с помощью пьезодатчика (рис.1), приведена на рис.2. Видно, что график состоит из четырех участков из-за проявления упругих свойств пластинок РР. Первый участок (стадия I) соответствует неустановившейся ползучести РР, второй (II) – установившейся ползучести, третий (III) – ускоренной ползучести и разрушению, четвертый (IV) – взрыву под давлением.

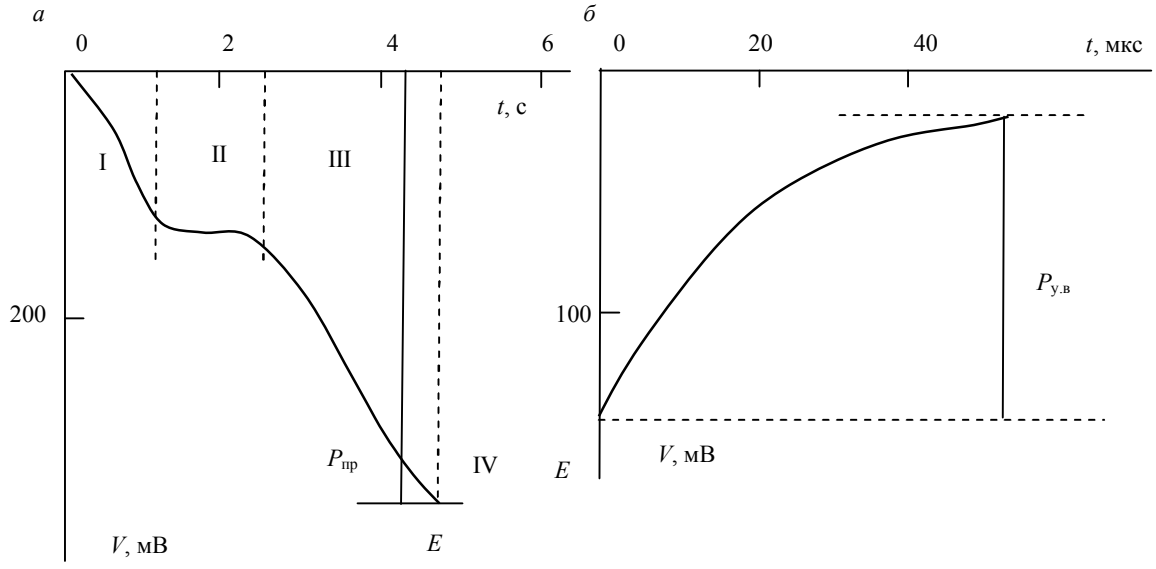


Рис.2. Диаграмма нарастания (*а*) и сброса (*б*) давления на образец при взрыве. Точка *E* соответствует моменту взрыва

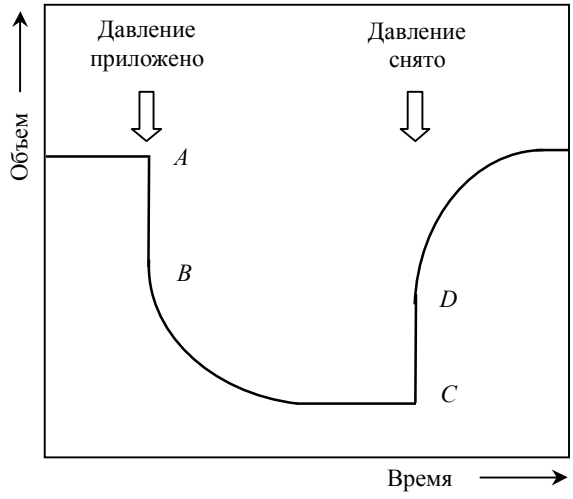


Рис.3. График развития деформаций во времени (по Дж.А.Эйби)

Первые три стадии продолжались 4 с, четвертая – десятки микросекунд. При уменьшении толщины пластинки РР продолжительность стадии II уменьшается, т.е. тонкий образец как бы сразу зажимается между наковальней Бриджмена и волноводом. Во время протекания первых трех стадий образец испытывает лишь сжатие в замкнутом объеме, а на четвертой – и воздействие УпВ. Из рис.2 следует, что упругая волна – это волна разгрузки, т.е. резкого (~30 мкс) сброса давления. Для сравнения на рис.3 показан схематический график изменения давления в процессе землетрясений, приводимый в монографии Дж.А.Эйби [6]. В этом случае уменьшение объема на участке *ABC* соответствует процессу деформации твердого тела – подобно рис.2, *а*, а восстановление объема на отрезке *CDE* – сбросу давления – подобно рис.2, *б*, отражающему ход эксперимента, что подтверждает адекватность процессов, проходящих в ходе эксперимента и в природных условиях.

Предварительные эксперименты показали, что само по себе одноосное сжатие образцов в замкнутом объеме не инициирует химические процессы в исследуемых образцах. Однако при воздействии УпВ на сдавленный в замкнутом объеме образец в спектрах ЭПР появляются сигналы, обусловленные возникновением парамагнитных центров. Мощность УпВ влияет на концентрацию парамагнитных продуктов, причем эта зависимость имеет пороговый характер. Проведенные эксперименты показали, что при сдвиговых деформациях при давлении более 10 кбар возникает частично восстановленная форма сульфат-аниона $(HSO_4^{2-})^{\bullet}$, которая является парамагнитным интермедиатом с характерным спектром ЭПР с $g_1 = 2{,}0094$, $g_2 = 2{,}002$ и $g_{ср} = 2{,}0057$ (рис.4).

Отличие параметров зафиксированного радикала от параметров подобных радикалов в водных средах обусловлено матричной изоляцией в парафине. Этот промежуточный продукт появляется в процессе восстановления сульфат-аниона $CaSO_4$. Эта форма фиксируется методом ЭПР в образцах ($CaSO_4 + C_nH_{2n+2}$), подвергнутых импульсам сдвиговых деформаций при 77 К. При подобных воздействиях на те же образцы при 300 К концентрация этих парамагнитных продуктов уменьшается, но при этом начинают фиксироваться радикалы типа RO_2, являющиеся результатом окисления алкильных радикалов кислородом воздуха при воздействии импульсов УпВ (сдвиговые деформации) на парафины.

Вероятную схему химических процессов, протекающих в ходе эксперимента, можно представить как перенос Н-атомов от углеводородов к сульфатам:

$$\sim(CH_2 - CH_2)_n - CH_3 + CaSO_4 \rightarrow$$

$$\sim(CH_2 - CH_2) - \dot{C}H_2 + (HSO_4^{2-})^{\bullet} \rightarrow$$

$$\sim(CH_2 - CH_2) - \dot{C}H_2O_2 + (HSO_4^{2-})^{\bullet} \cong$$

$$\cong \dot{R}O_2 + (HSO_4^{2-})^{\bullet}.$$

Образование RO_2 доказывает наличие стадии переноса Н-атома. Скорость присоединения кислорода к С-радикалу очень велика. Но в глубинных условиях в отсутствии O_2 возможно накопление С-радикалов, дегидрирование которых протекает со значительно большей скоростью, чем дегидрирование углеводородов. Поскольку в горных породах всегда присутствуют соли переходных металлов, а в нефтях и газах имеются примеси свободного водорода – продукта механокрекинга алканов в твердом состоянии, то, по мнению авторов, именно эти до-

бавки реализуют дальнейшие стадии восстановления сульфат-анионов до элементарной серы и сероводорода. Хотя, если учитывать, что процесс восстановления заключается в прямом переносе H-атома, можно ожидать образование H_2S, минуя образование S_n через HS-радикалы.

Эти предположения были проверены с помощью следующих тестовых экспериментов. Проверка «работы» солей переходных металлов проводилась за счет введения добавок $CoSO_4$ в смеси $CaSO_4$ и парафина. Поскольку происходит указанная выше реакция, т.е. процессы восстановления с участием атомов водорода, то за счет введения $CoSO_4$ при разложении данного соединения до Co^{2+} и SO_4^{2-} можно обнаружить процессы восстановления Co^{2+} до Co^0. Эти процессы однозначно фиксируются по появлению ультрадисперсных частиц типа $nCo^0 = Co_n$ (рис.5).

Эти частицы были обнаружены нами при действии УпВ на систему $CaSO_4$ + + парафин и $CaSO_4 + CoSO_4$ + парафин. Таким образом, схема химических процессов указанной реакции была подтверждена. Очевидно, что в таких процессах должна образовываться либо элементарная сера S^0, либо сера в состоянии S^{2-}, которая превращается в сероводород по схеме $S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S$. В связи с тем, что элементарная сера не была зафиксирована в ходе эксперимента, вероятнее всего образуется H_2S, который методом ЭПР не фиксируется. Вероятность именно такой схемы процесса подтверждается тем, что при использовании твердого предельного углеводорода с длинной цепью – полиэтилена (в котором скорость релаксационных процессов гораздо ниже, чем в парафине) частицы $\dot{R}O_2$ и $(HSO_4^{2-})^\bullet$ стабилизируются в нем в более высокой концентрации. Это однозначно подтверждается методом ЭПР. Сущность процесса при этом не изменяется, так как, во-первых, длина цепи углеводорода влияет лишь на значение $P_{кр}$, а, во-вторых, с повышением давления температура стеклования и плавления резко возрастает (15-20°/кбар).

Проведенные эксперименты подтвердили верность предлагаемой гипотезы и позволили впервые экспериментально осуществить низкотемпературное восстановление сульфатов УВ в условиях, соответствующих термобарической и сейсмотектонической обстановке сероводородных залежей нефтей и газов.

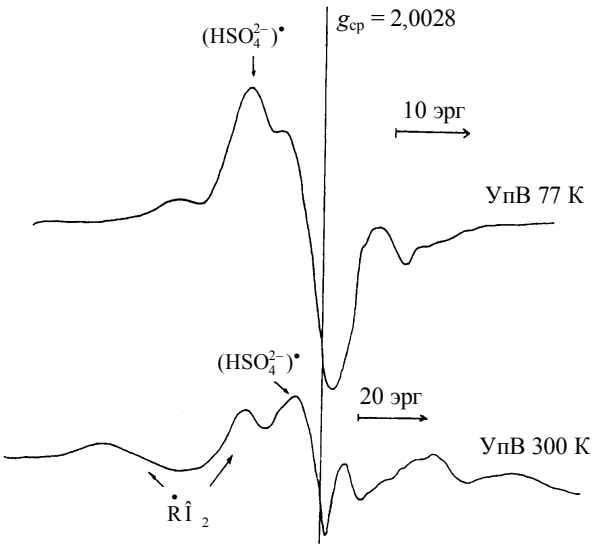


Рис.4. Спектры ЭПР от парамагнитных продуктов, фиксируемые в системе $CaSO_4$ + парафин после воздействия импульсов сдвиговых деформаций и высокого давления при 77 и 300 К

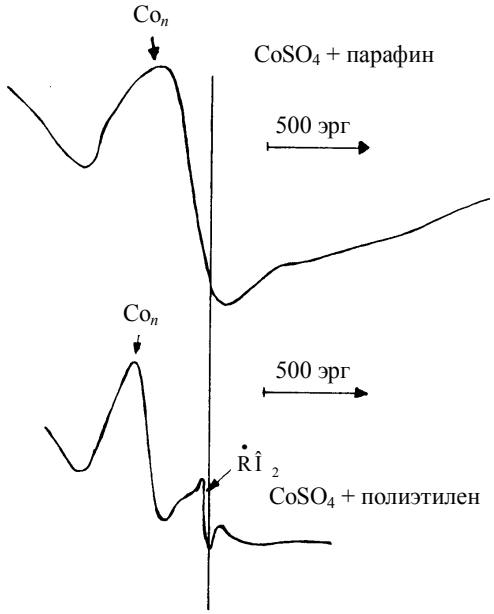


Рис.5. Спектры ЭПР ультрадисперсных частиц Co_n, возникающих после воздействия импульсов сдвиговых деформаций и высоких давлений в системе $CoSO_4$ + парафин и $CoSO_4$ + полиэтилен при 300 К

Таким образом, результаты, полученные в ходе экспериментов, позволили сделать следующие важные выводы:

1. Впервые экспериментально доказана возможность низкотемпературного восстановления сульфатных пород углеводородами в условиях высоких давлений и кратковременных импульсов УпВ.

2. Установлено, что в условиях импульсного воздействия давления со сдвигом на систему $CaSO_4 + C_nH_{2n+2}$ образуются парамагнитные частицы $(HSO_4^{2-})^{\bullet}$ и $\dot{R}\hat{I}_2$, что однозначно свидетельствует о протекании восстановительного дегидрирования предельных УВ и прямом переносе атома водорода к сульфату.

3. Установлено (на примере $CoSO_4$), что в присутствии добавок сульфатов переходных металлов в системах ($CaSO_4 + CoSO_4 + C_nH_{2n+2}$) образуются ультрадисперсные частицы Co_n.

Это свидетельствует о протекании глубоких восстановительных процессов и участии переменновалентных металлов в реакциях электронного переноса. Вероятно, они включают в себя и стадии дальнейшего восстановления $(HSO_4^{2-})^{\bullet}$. Поскольку методом ЭПР зафиксировать атомы серы не удалось, то следует считать, что, скорее всего, происходит процесс более глубокого восстановления серы до S^{2-}, которая в виде H_2S улетучивается.

4. Результаты экспериментов раскрывают причину приуроченности сероводородных газов и нефтей к сульфатно-карбонатным комплексам и могут быть использованы для прогноза сероводородности природных УВ при наличии информации о тектонической и сейсмической активности локальных структур, а также о масштабах распространения в разрезе сульфатных пород.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Валитов Н.Б.* О связи сернистости нефтей с закарстованностью карбонатно-сульфатных пород / Н.Б.Валитов, Е.Ф.Станкевич // Карстовые коллекторы нефти и газа. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 1973. С.96-98.

2. *Ениколопян Н.С.* Сверхбыстрые химические реакции в твердых телах // Журнал физической химии. 1989. Т.LXIII. Вып.9. С.2289-2298.

3. *Карцев А.А.* Основы геохимии нефти и газа. М.: Недра, 1978. 279 с.

4. *Леонов Ю.Г.* Напряжения в литосфере и внутренняя тектоника // Геотектоника. 1995. № 6. С.3-21.

5. *Уклонский А.С.* Парагенезис серы и нефти / Узбекский фил. АН СССР. Ташкент, 1940. 292 с.

6. *Эйби А.Дж.* Землетрясения: Пер. с англ. М.: Недра, 1982. 264 с.

REFERENCES

1. *Valitov N.B., Stanckevitch E.F.* About connection between sulphury oil and karstified carbonate-sulphate rocks // Karstified Reservoirs of Oil and Gas. Perm: Publishing of Perm University, 1973. P.96-98.

2. *Enikolopyan N.S.* Superquick chemical reactions in hard bodies // Journal of Physical Chemistry. 1989. V.LXIII. Ed.9. P.2289-2298.

3. *Kartcev A.A.* Bases of oil and gas geochemistry. Moscow: Nedra, 1978. 279 p.

4. *Leonov U.G.* The strain in lithosphere and inside tectonics // Geotectonics. 1995. № 6. P.3-21.

5. *Ucklonsky A.S.* Paragenesis of sulphur and oil / Publishing of Uzbekistan branch of Academy of Sciences of USSR. Tashkent, 1940. 292 p.

6. *Eaby A.J.* Earthquakes. Moscow: Nedra, 1982. 264 p.