

5. *Зорькин Л. М.* Региональные закономерности газонасыщения пластовых вод нефтегазоносных бассейнов / Л. М. Зорькин // Советская геология. – 1969. – № 2. – С. 87–95.
6. *Зорькин Л. М.* Геохимия природных газов нефтегазоносных бассейнов / Л. М. Зорькин, И. С. Старобинец, Е. В. Стадник. – М.: Недра, 1984. – 248 с.
7. *Корценштейн В. Н.* Зональность химического состава растворенных газов в водах мезозойских отложений Среднекаспийского нефтегазоносного бассейна / В. Н. Корценштейн, Ю. А. Спевак, А. С. Филин, Ю. Д. Фомин // Советская геология. – 1969. – № 7. – С. 133–137.
8. *Лондон Э. Е.* О расчете упругости растворенного газа в минерализованных пластовых водах нефтяных и газовых месторождений / Э. Е. Лондон // Геология нефти и газа. – 1970. – № 2. – С. 51–54.
9. *Лондон Э. Е.* Степень насыщения пластовых вод растворенными углеводородами и сульфатами как поисковый признак при оценке перспектив нефтегазоносности / Э. Е. Лондон // Геология нефти и газа. – 1964. – № 2. – С. 41–47.
10. *Рогозина Е. А.* К вопросу о газовой фазе органического вещества пород / Е. А. Рогозина // Геология нефти и газа. – 1964. – № 11. – С. 51–55.
11. *Спевак Ю. А.* Состав и упругость растворенных газов мезозойских отложений кряжа Карпинского / Ю. А. Спевак, Е. В. Стадник, Л. М. Зорькин // Геология нефти и газа. – 1964. – № 11. – С. 37–41.
12. *Старобинец И. С.* Газогеохимические показатели нефтегазоносности и прогноз состава углеводородных скоплений / И. С. Старобинец. – М.: Недра, 1986. – 198 с.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СУЛЬФАНОВ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СОДЕРЖАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ЗАЛЕЖАХ

**Ю.И. Ахмедова, ассистент;**

**А.О. Серебряков, профессор**

*Астраханский государственный университет,  
тел.: 8(8512) 44-00-95; e-mail: geologi2007@yandex.ru*

Рецензент: Алыков Н.М.

Проведены исследования полисульфанов, выявленные в пластовых условиях газоконденсатных систем как органического, так и неорганического ряда. Изучены условия формирования полисульфанов в газовой и в жидкой фазе в среде сероводорода. Установлены масштабы и направления пути внутримолекулярных преобразований сульфанов.

Polysulfanes of both organic, and inorganic nature found under the conditions of produced waters have been investigated. Conditions of formation of polysulfanes in gas and liquid phase in the environment of hydrogen sulphide are investigated. Ways of intramolecular transformations of sulfanes are established.

*Ключевые слова:* полисульфаны, трансформация, параметры, адсорбция, внутримолекулярные превращения, изомеризация.

*Key words:* polysulfanes, transformation, parameters, adsorption, intramolecular transformations, isomerization.

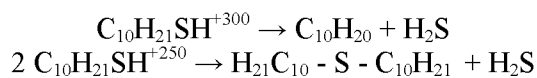
На Астраханском газовом комплексе извлекаемая из природного газа смесь кислых газов утилизируется обычно на месте очистки природного газа с целью получения из нее элементарной серы. В результате наблюдается сниже-

ние содержания сероводорода в сере до нормированных пределов. Но в процессе хранения и транспортировки серы в закрытых резервуарах содержание сероводорода заметно увеличивается, что ведет к резкому снижению показателей качества товарной серы и ее конкурентной способности. В результате проведенных исследований было установлено, что источником сероводорода являются его гомологи, называемые полисульфанами [6]. Теория присутствия полисульфанов в газоконденсате АГКМ, наряду с сероводородом и другими кислыми компонентами, полностью нашла свое подтверждение. Увеличение содержания сероводорода в процессе транспортировки и хранения объясняется неполным разложением полисульфанов в процессе дегазации. Сероводород в условиях залегания углеводородных систем образуется при геохимических преобразованиях некоторых углеводородных компонентов. При этом отмечены зависимости содержания сероводорода и углеводородов в залежах.

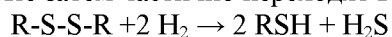
Четко прослежена взаимосвязь между концентрациями сероводорода и  $C_{5+}$  с высшими углеводородами. На Оренбургском, Астраханском и Карачаганакском газоконденсатных месторождениях увеличение в пластовых газах  $C_{5+}$  с 1,8 и 2 до 3 % привело к повышению концентраций сероводорода с 1,3 и 5 до 20 % в среднем [2]. В связи с этим зафиксирована зависимость между концентрацией сероводорода в свободных газах и содержанием в них стабильного конденсата, что связано с хорошей растворимостью серы и ее соединений в углеводородах. В Тимано-Печорской провинции увеличение содержания стабильного конденсата с  $50 \div 60 \text{ г/см}^3$  (Василковское и Ванейвисское месторождения) до  $150 \text{ г/см}^3$  (Интинское месторождение) привело к соответствующему повышению концентрации сероводорода в газах с  $0,17 \div 0,27 \%$  до  $0,65 \div 2,2 \%$ . В Волго-Уральской провинции содержание конденсата в концентрациях  $30 \div 40 \text{ г/см}^3$  (месторождения Степановское, Кукуйское) способствовало содержанию сероводорода в газах в количестве не более 0,2 %. Повышение конденсатности до  $50 \text{ г/м}^3$  (Осиновское, Коробковское месторождения) сопровождалось увеличением концентрации сероводорода до 0,5 % и более. В Прикаспийской впадине содержанию конденсата до  $50 \text{ г/м}^3$  соответствует концентрация сероводорода в пластовых газах до 1 % (Мокроусовское, Краснокутское, Лободинское месторождения). На Оренбургском месторождении увеличение выхода конденсата до  $75 \text{ г/м}^3$  привело к соответствующему повышению концентрации сероводорода до 5 %. На Астраханском газоконденсатном месторождении при выходе конденсата до  $300 \text{ г/м}^3$  содержание сероводорода достигло более 20 %. Влияние содержания конденсата в газах на концентрацию  $\text{H}_2\text{S}$  отмечено не только по различным регионам, но и по отдельным скважинам при изменении выхода конденсата в зависимости от условий сепарации. Установлена линейная зависимость между содержанием полисульфанов и концентрацией сероводорода. На месторождениях Нижнего Поволжья зафиксировано уменьшение содержания сероводорода в природных газах после выделения из них конденсата. Таким образом, происходящие процессы способствуют снижению содержания сернистых соединений в газовой фазе. На месторождении Лак концентрация сероводорода составляет до 15 %, меркаптанов – до  $0,5 \text{ г/м}^3$ , конденсата –  $18 \text{ г/м}^3$ . Через 10 лет разработки при снижении пластового давления на 20 МПа содержание  $\text{H}_2\text{S}$  и меркаптанов не изменилось. Увеличение концентрации сероводорода (месторождения Беркутовское, Сосновское, Покровское, Городецкое, Саратовское, Исимовское) от 0,2 до 6,4 % сопровождалось повышением содержания тяжелых углеводородов от 5 до 9 % и снижением количества ме-

тана с 90 до 85 % и менее. На Оренбургском месторождении при содержании в пластовом газе тяжелых углеводородов менее 10 % концентрация сероводорода составляет 1,3 ÷ 4,9 %. На Астраханском месторождении повышение количества тяжелых углеводородов до 15 % привело к увеличению содержания H<sub>2</sub>S до 25 % в среднем. В Аквитанском бассейне высокое содержание сероводорода (до 17 %) отмечено в газах, содержащих более 5 % тяжелых углеводородов при концентрации метана 70 % (месторождение Лак). В Примексиканском бассейне на газовых месторождениях, характеризующихся высокими концентрациями сероводорода, повышение содержания H<sub>2</sub>S привело к снижению доли метана с 60 до 45 %. На месторождении Нью-Хоуп высокая концентрация сероводорода (до 14 %) сопровождалась высокой жирностью газа (29,3 % гомологов метана, в том числе 13,8 % пентанов и высших углеводородов) [3]. В географических провинциях, где нет выраженной взаимосвязи содержания сероводорода и тяжелых углеводородов, в больших количествах присутствуют этан и пропан.

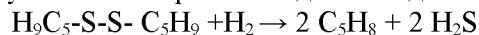
Существует несколько направлений преобразований углеводородов различного типа. Соединения серы, меркаптаны жирного ряда при температурах до 250 °С превращаются в сульфиды и сероводород, при температурах до 400 °С – в алканы и H<sub>2</sub>S:



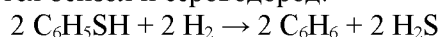
Полисульфаны в процессе деструкции способствуют образованию молекул меркаптанов, которые затем частично переходят в алканы:



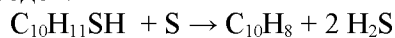
Данные процессы ведут к образованию предельных алифатических углеводородов, не содержащих серу. Сернистые соединения в результате деструктивной гидрогенизации молекул дисульфидов с разрывом связи S-S образуют циклические углеводороды с высвобождением сероводорода, на образование которого требуется 88 % серы в исходном соединении:



Меркаптаны ароматического ряда (например, тиофенол), образующиеся в результате деструкции дисульфидов, претерпевают превращения, в результате которых образуется бензол и сероводород:

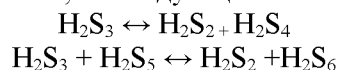


При изучении образования сероводорода из жидких углеводородов выявлен процесс взаимодействия ароматических меркаптанов с элементарной серой, в результате чего происходит выделение сероводорода и образование циклических углеводородов:

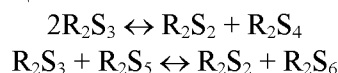


Подобные превращения, происходящие при температурах 250 ÷ 300 °С в течение 1 ÷ 3 часов, в условиях залежах при пластовых температурах осуществляются в течение геологически коротких интервалов времени. Поэтому в географически сероводородоносных регионах с ужесточением термобарических условий, наряду с увеличением содержания метана в конденсатах, в результате деалкилирования ароматических углеводородов при термодеструкции происходит новообразование соединений аренового ряда, компенсирующего термодеструкцию ароматических углеводородов. Образование аренов с увеличением температуры в результате дегидрогенизации циклических углеводородов при участии серы отмечено в конденсатах сероводородоносных регионов. Отмечено, что конденсаты сероводородсодержа-

щих залежей характеризуются повышенным содержанием аренов. Таким образом, при увеличении температуры в процессы диспропорционирования цикланов, приводящих к новообразованиям предельных и ароматических структур, вовлекается большинство сернистых соединений, которые затем подвергаются гидрированию и переходят в сероводород. При этом происходит увеличение плотности конденсатов, обусловленное возрастанием содержания ароматических углеводородов. Однако общее содержание серы в таких углеводородах резко уменьшается. Подобные серосодержащие соединения в процессе конденсации образуют высокомолекулярные остаточные продукты, что приводит к увеличению доли общей серы в тяжелых фракциях с повышением возраста углеводородов. Такая закономерность отмечена в Прикаспийской и в Волго-Уральской провинциях. Для высококонцентрированных сероводородсодержащих газовых и газоконденсатных залежей характерно локальное обогащение вмещающих пород элементной серой. Вследствие своей нестабильности непосредственно в залежи с течением времени сульфаны способны трансформироваться. Для них характерны внутримолекулярные превращения и диспропорционирование, которые могут происходить как в пластовых условиях, так и при извлечении сырья на поверхность при изменении термобарических условий, по следующей схеме:



Аналогично совершаются геохимические реакции с органическими полисульфанами. В процессе данных реакций происходит обмен атомами серы между молекулами, имеющими в своем составе связи S-S:



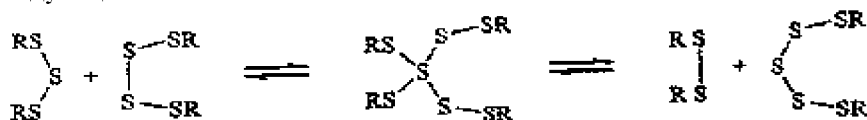
Подобные реакции протекают при значительном количестве соединений со связями S-S, т.е. характерны для газоконденсатных систем с высоким содержанием серосодержащих соединений. Скорость реакции при повышенной температуре в большой степени зависит от частиц, составляющих соединение, и от природы растворителя. Механизм реакций отличается для различных видов соединений, относящихся к классу полисульфанов. Энергия диссоциации связи S-S для гомоциклической серы и линейных полисульфанов составляет 130 КДж\*моль<sup>-1</sup>. Процесс замедляется при понижении температуры [5]. Органические сульфаны, присутствующие в углеводородном сырье, также способны трансформироваться при изменении условий. Однако стабильность органических полисульфанов значительно выше по сравнению с неорганическими. Чем более разветвленные органические радикалы входят в состав полисульфанов, тем большей устойчивостью обладают данные соединения. Существует несколько направлений, по которым происходят реакции изомеризации органических полисульфанов. Если в кристаллической решетке атомы серы трансформируются, то реакция происходит по представленной схеме [4]. Первая стадия протекает как изомеризация с разветвлением сульфанов и образованием тиосульфоксида:



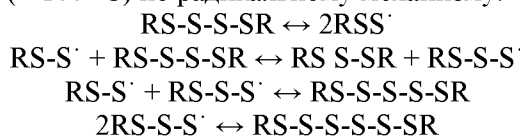
Атом серы при двойной связи способен трансформироваться в другую молекулу:



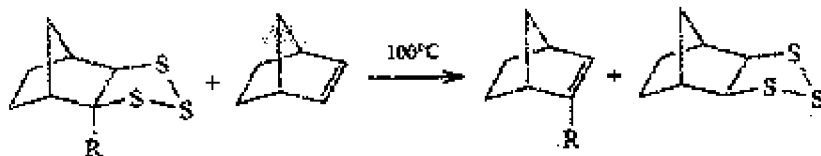
Однако реакция изомеризации неразветвленной цепи атомов серы с образованием разветвленной структуры эндотермическая. Было установлено, что изомеризация диметилдисульфана до тиосульфоксида имеет энергию активации  $340 \text{ КДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , которая превышает энергию диссоциации связи C-S. Аналогично, энергия активации, необходимая для изомеризации дихлордисульфана в тионил хлорид, составляет  $214 \text{ КДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . В случае с гексасульфаном  $\text{H}_2\text{S}_6$  образуется симметричный тиосульфоксид  $\text{H-S-S-S(S)-S-S-H}$ . При этом энергия активации имеет значение  $53 \text{ КДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что существенно ниже, чем в случае формирования галогензамещенного изомера. Другие возможные направления данных геохимических процессов могут быть выражены следующей схемой:



Некатализируемые реакции конверсии обычно происходят при высоких температурах ( $> 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) по радикальному механизму:



Геохимические процессы трансформации некоторых органических ди- и полисульфанов при нагревании отделяют частицу  $\text{S}_3$ , которая может присоединиться к субстрату с образованием других дисульфанов:



Установлено, что полисульфаны не только непосредственно присутствуют в серосодержащих углеводородных залежах, но и образуются в ходе технологических процессов при определенных условиях. При увеличении концентрации полисульфанов возрастает коррозионная активность технологического потока, что может спровоцировать аварийную обстановку на предприятии химической промышленности [1]. Следовательно, необходимо учитывать потенциальное повышение содержания полисульфанов в процессе переработки сырья.

*Работа выполнена в рамках государственного контракта № П535 от 05.08.2009 г. на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд.*

**Библиографический список**

1. *Мановян А. К.* Технология первичной переработки нефти и природного газа / А. К. Мановян. – М. : Химия, 2002.
2. *Мерчева В. С.* Компонентный состав и физико-химические свойства пластовой смеси Астраханского ГКМ / В. С. Мерчева // Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. – 2001. – № 4. – С. 87–91.
3. *Серебряков А. О.* Геохимическая модель газа и конденсата Астраханского газоконденсатного месторождения / А. О. Серебряков // Южно-российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. – 2005. – № 3 (12). – С. 76–85.
4. *Bulletin Chemistry Society* / ed. by N. Takeda, N. Tokitoh, T. Imakubo, M. Goto, R. Okazaki. – Tokyo, 1995. – 2757 p.
5. *Francois R.* Geochimica et Cosmochimica Acta / R. Francois. – Paris, 1987. – 51 p.
6. *Migdisov A. M.* Experimental study of polysulfane stability in gaseous hydrogen sulfide / A. M. Migdisov, O. M. Suleimenov, Yu. V. Alekhin // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1998. – Vol. 62, № 15. – P. 2627–2635.

**СОВРЕМЕННЫЙ СТРУКТУРНЫЙ ПЛАН, ОСОБЕННОСТИ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ ЭЙФЕЛЬСКО-ЖИВЕТСКИХ И НИЖНЕФРАНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ УМЕТОВСКО-ЛИНЕВСКОЙ ДЕПРЕССИИ И ЕЕ ОБРАМЛЕНИЙ**

**М.В. Махонин, старший научный сотрудник  
лаборатории мониторинга и планирования геолого-разведочных работ  
ООО «ЛУКОЙЛ-ВолгоградНИПИморнефть»,  
тел.: 8-844-2-967756; e-mail: mmakhonin@lukoilmn.ru**

Рецензент: Бражников О.Г.

В статье рассмотрены геолого-структурная характеристика и перспективы нефтегазоносности отложений комплексов среднего и верхнего девона Уметовско-Линевской депрессии и ее обрамлений.

The geological and structural characteristics and oil and gas bearing prospects of the deposits of complex average and upper Devon sediments of the Umetovsko-Linevskaya depression and its framing have been reviewed in the article.

*Ключевые слова:* отложения, продуктивный горизонт, структурный этаж, флексурно-разрывное нарушения.

*Key words:* sediments, productive horizon, structured floor, flexure-faults.

Отложения эйфельско-живетского и нижнефранского комплексов среднего и верхнего девона характеризуются региональной нефтегазоносностью на всей территории Волго-Уральской провинции. Активное изучение этих образований в Волгоградском Поволжье велось с конца 50-х до середины 70-х гг. прошлого столетия [1–4]. Наиболее значимым результатом поисково-разведочных работ в Волгоградском Правобережье является открытие в отложениях «терригенного девона» (воробьевский, старооскольский, пашийский и кыновский горизонты) Кудиновского, Камышинского, Петроввальского, Восточно-Уметовского, Зеленовского, Шляховского, Ключевского, Терсинского и других месторождений.

Однако большая глубина залегания потенциально продуктивных горизонтов, сложное распределение коллекторов и невысокая достоверность