

ГЕОХИМИЯ

П. М. МУРЗАЕВ

О ВОЗМОЖНЫХ МЕТОДАХ УСКОРЕНИЯ ПРИРОДНЫХ  
ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ САМОРОДНОЙ  
СЕРЫ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 10 III 1950)

По современным воззрениям на условия образования самородной серы в природных условиях наиболее крупные промышленные месторождения ее образуются за счет восстановления сульфатов. Оптимальные условия течения этого природного процесса еще недостаточно изучены, но наши лабораторные опыты показали, что наибольшее количество сульфатов восстанавливается сульфатредуцирующими бактериями (1, 2). В опытах А. Д. Пельша (3) сульфатредуцирующие микробы в течение 12 суток восстановили большое количество сульфата натрия в среде с аспарагином и лактатом и продуцировали при этом 2413 мг/л общего сероводорода. Известные нам опыты по восстановлению сульфатов углеродом и водородом при обычных температурах земной поверхности показали или полное отсутствие или весьма слабое течение этого процесса. Роль неорганических катализаторов при этом нам еще недостаточно ясна.

Наблюдения над природным процессом восстановления сульфатов показывают, что он обычно сопровождается выделением сероводорода и при этом присутствуют сульфатредуцирующие бактерии. Теперь большинство исследователей принимает образование водозных сероводородных вод, источников, озер и морей, сероводородных грязей и илов, сероводородных газов как микробиальное. Образовавшийся сероводород окисляется до серы и далее до серной кислоты как свободным кислородом, так и деятельностью автотрофных «серных» бактерий *Thiobacteria* (4). При недостатке кислорода образуется свободная сера. Серные бактерии способны окислять сероводород до серы при недостатке кислорода в большем количестве, чем свободный кислород без их участия. Роль катализаторов при этом нам также неясна. Кроме того, пурпурные серобактерии способны окислять сероводород до серы в условиях анаэробиоза, т. е. при отсутствии свободного кислорода (5-8). Они являются автотрофами, т. е. не требуют органического источника питания. Особый интерес приобретают зеленые серобактерии (5, 6), окисляющие сероводород только до серы.

Все эти явления — окисление сероводорода как до серной кислоты, так и до свободной серы — мы наблюдаем в природе. В современных сероводородных илах Атлантического и Тихого океанов наблюдаются воскоподобные зерна самородной серы (9, 10). В иле Сакского озера в Крыму (11) указывается содержание до 0,2% серы. В иле озер Шаболатского, Каролина-Бугаз, Сухой Лиман, Тузла, Ханского, Кри-вого, Голубицкого, Бугаз, Чумбурки на побережье Черного и Азовского

морей, Слепного озера близ Славянска, присутствует самородная сера, экстрагирующаяся эфиrom (12). Природные сероводородные воды содержат до 1023 мг/л общего сероводорода (13) и более. В иле Сакского озера содержится 3800 мг/л общего сероводорода (11). Образование его приписывается сульфатредуцирующим микробам. Это показывает, что в природных условиях наблюдается еще большая концентрация сероводорода, чем получено в лаборатории в оптимальных условиях.

Все сказанное приводит к представлению о двустадийном процессе образования серы, а именно: восстановления сульфатов до сероводорода и окисления сероводорода до серы. Такое представление широко распространено.

Применение условий экспериментов Ван Дельдена (14) и тем более А. Д. Пельша (3) позволяет получить высокую продукцию сероводорода и, следовательно, далее, серы (1, 2).

Наши подсчеты (2) показали, что в озере с диаметром в 3 км и глубиной 10 м со средой Ван Дельдена (14) в течение 100 дней можно получить 407 тонн самородной серы. Применяя условия А. Д. Пельша в тот же срок в озере той же глубины, но площадью 1 км<sup>2</sup>, получается 200 000 тонн самородной серы. Конечно, эти вычисления, основанные на кратковременных лабораторных опытах, не могут быть сколько-нибудь точными, но вышеприведенные данные показывают, что полученные в лабораториях максимальные концентрации сероводорода меньше концентраций в природе (11, 13) и концентраций, полученных при техническом воздействии на природный процесс восстановления сульфатов (26, 27), несмотря на большую продолжительность последних процессов.

Известно, что среды, применяемые для лабораторного культивирования сульфатредуцирующих микробов, далеко не совершенны. Сульфатредуцирующие микробы часто долго не выживают в этих средах и дают меньшую концентрацию сероводорода, чем в природных средах. В новых средах дорогостоящий аспарагин уже не применяется (15-17).

Наблюдения над сульфатредуцирующими микробами показывают, что в природных условиях, именно в иле, при симбиозе их с клетчатку разлагающими и водород выделяющими микробами они проявляют более высокую продуктивность. Разведение их в природных условиях позволяет использовать такие дешевые питательные вещества, как водоросли, травы и т. д. Новые исследования Цобэлла (18) указывают на способность сульфатредуцирующих микробов жить автотрофно, т. е. без употребления питательных органических веществ.

Необходимы дальнейшие исследования для выявления оптимальных условий деятельности сульфатредуцирующих микробов, их симбиоза с другими микробами, минерало-геологических условий залегания серы — усилиями микробиологов, химиков и минералогов. Желательна опытная установка в природных условиях, например небольшая отгороженная часть Сакского озера, может быть, с прикрытием и т. д., для изучения и направления процесса образования серы. Это позволило бы выяснить оптимальные условия, направлять и совершенствовать природный процесс путем применения более дешевых питательных веществ или автотрофизма и тем самым удешевлять его.

Близкие к описанным, оправдавшие себя в крупном масштабе опыты по получению лечебных сероводородных грязей и высоких концентраций сероводорода были поставлены еще Н. Д. Зелинским и Е. М. Брусиловским (19) и позднее Э. Э. Карстенсом (20), А. Ф. Сагайдачным (21) и Л. И. Рубенчиком (16, 22, 23). Опыты Э. Э. Карстенса длились до 2 лет вследствие применения половы в качестве питательного вещества для сульфатредуцирующих микробов. Но все же он получил из обычной глины из окрестностей озера большое количество сероводородной лечебной грязи, соответствующей стандарту. А. Ф. Сагайдачный применил водоросли Сакского озера в качестве питательного вещества и эта же

задача была им осуществлена в один летний сезон. Л. И. Рубенчик, работавший над этим вопросом ряд лет, еще больше усовершенствовал процесс, применяя последовательно две микробиальные закваски, свеже выкошенную траву и мелассу. В течение лета (4—5 мес.) он получал из глины лечебную сероводородную грязь высоких терапевтических свойств. В одном из опытов Л. И. Рубенчик вносил непосредственно на дно углубления Репного озера близ г. Славянска мелассу. Через несколько месяцев (сезон) ил и придонная вода озера резко обогатились сероводородом от 800 до 3200 мг/л. Таким образом, в природных условиях были достигнуты результаты, значительно превосходящие то, что удавалось получить в лабораторных опытах.

Подобные опыты нам не известны в мировой литературе. Инициатора этого интересного начинания находится в руках советских ученых.

Эти опыты необходимо продлить до получения самородной серы.

Поступило  
2 VIII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. М. Мурзаев, Сборн. О генезисе Куйбышевских месторождений серы, изд. Ломоносовского ин-та АН СССР, 1935. <sup>2</sup> П. М. Мурзаев, Economic Geology, № 1 (1937). <sup>3</sup> А. Д. Пельш, Труды Соляной лаборатории АН СССР, в. 14 (1937). <sup>4</sup> А. Д. Пельш, Микробиология, 6, в. 8 (1937). <sup>5</sup> С. В. van-Niel, Arch. of Microbiology, 3, № 1 (1931). <sup>6</sup> И. Л. Работнова, Микробиология, 8, в. 5 (1939). <sup>7</sup> В. Т. Малышек и А. А. Малинц, ДАН, 3, № 5 (1935). <sup>8</sup> Б. Л. Исаченко, Микробиология, 15, в. 6 (1946). <sup>9</sup> Р. D. Task and C. C. Wu, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 14, № 11 (1930). <sup>10</sup> Р. D. Task and C. C. Wu, Bull. Geol. Soc. America, 41, № 1 (1930). <sup>11</sup> С. А. Щукарев, С. К. Косман и О. М. Косман, Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 4, в. 2 (1930). <sup>12</sup> Е. Бурксер, Тр. фіз.-матем. відділу Всеукр. Акад. наук, 8, в. 1 (1928). <sup>13</sup> А. М. Кузнецов, ДАН, 39, № 4 (1913). <sup>14</sup> А. van Delder Centrbl. Bakt., Abt. 2, 11 (1940). <sup>15</sup> Л. И. Рубенчик, Микробиология, 14, в. 6 (1945). <sup>16</sup> Л. И. Рубенчик, Сульфатредуцирующие бактерии, изд. АН СССР, 1947. <sup>17</sup> Л. Д. Штурм, Микробиология, 17, в. 5 и 6 (1948). <sup>18</sup> С. Е. Zobell, Bull. Am. Assoc. Petr. Geol., 31, № 10 (1947). <sup>19</sup> Н. Д. Зелинский и Е. М. Брусиловский, Южно-Русская медиц. газ., № 18—19 (1893). <sup>20</sup> Э. Э. Карстенс, Тр. Бальнеолог. ин-та на Кавказе. Минеральных водах, 3, 157 (1926). <sup>21</sup> А. Ф. Сагайдачный и Ф. Ф. Родионов, Тр. Соляной лабор. Всес. ин-та галургии, 8 (1936). <sup>22</sup> Л. И. Рубенчик и Д. Г. Гойхерман, Тр. Всеукр. ин-та курорт. и бальнеол., 2, 47 (1933). <sup>23</sup> Л. И. Рубенчик, Микроорганизмы и микробиальные процессы в соляных водоемах УССР, изд. АН УССР, 1948. <sup>24</sup> Л. И. Рубенчик и Д. Г. Гойхерман, Микробиология, 8, в. 5, 533 (1939).