

УДК 556.314.7.01:550.84:553.981/982.2(470.441.47)

ГЕОХИМИЯ

А. С. ЗИНГЕР, Т. Э. КРАВЧИК

НИЗШИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ НИЖНЕГО ПОВОЛЖЬЯ (ГЕНЕЗИС И ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В НЕФТЕПОИСКОВЫХ ЦЕЛЯХ)

(Представлено академиком А. А. Трофимуком 5 VI 1970)

Первые сведения о содержании низших органических кислот в подземных нефтяных водах получены Потылицыным еще в 1882—1883 гг., однако до настоящего времени они изучены крайне недостаточно. Так, количественные данные появились только в 1967—1968 гг. и касаются лишь территории Краснодарского края (^{1, 4}) и Волгоградской обл. (⁵).

Нами исследовано распределение низших органических кислот в подземных водах Нижнего Поволжья*. Воды представлены всеми генетическими типами, от слабо минерализованных гидрокарбонатно-натриевых, сульфатно-натриевых и хлор-магниевых до рассолов хлор-кальциевого типа. В них установлено постоянное присутствие масляной, уксусной и муравьиной кислот. Пропионовая кислота в большинстве проб не обнаружена. Среди всех воднорастворенных кислот основной удельный вес занимает уксусная.

В водах структур, не содержащих нефтегазовых залежей, суммарное содержание летучих кислот, характеризующее фон исследуемого региона, составляет в основном от 0,40 до 5,0 мг/л. В хлор-кальциевых водах и рассолах продуктивных структур содержание низших кислот колеблется от 0,65 до 45,25 мг/л.

Наблюдается отчетливая закономерность распределения концентраций кислот в зависимости от типов залежей углеводородов. Как приконтурные, так и законтурные воды нефтяных, газонефтяных и газоконденсатных залежей характеризуются содержанием низших кислот, значительно превышающим установленные фоновые значения. В большинстве случаев содержание кислот в несколько раз выше максимальных фоновых концентраций. Таким образом, суммарное содержание летучих кислот выше 5 мг/л может рассматриваться в качестве показателя наличия нефтяных, газонефтяных и газоконденсатных месторождений. В качестве гидрохимического показателя, близкого по значению к суммарному содержанию кислот, выступает и уксусная кислота. Однако, как показывает фактический материал (табл. 1), более эффективным является использование всей суммы летучих кислот.

Вместе с тем, подземным водам газовых залежей, в том числе приконтурным, свойственны сравнительно низкие концентрации летучих кислот, вполне сопоставимые с теми значениями, которые зафиксированы в водах непродуктивных структур. Поэтому прогнозирование газовых залежей по содержанию летучих кислот в подземных водах, очевидно, не представляется возможным.

В подземных водах продуктивных пластов, содержащих нефтяные, газонефтяные и газоконденсатные залежи, повышенные относительно фона концентрации летучих кислот прослежены на расстоянии более 1000 м от

* Всего исследовано более 100 проб. Определение кислот проводилось по методике, разработанной А. Г. Страдомской (⁴).

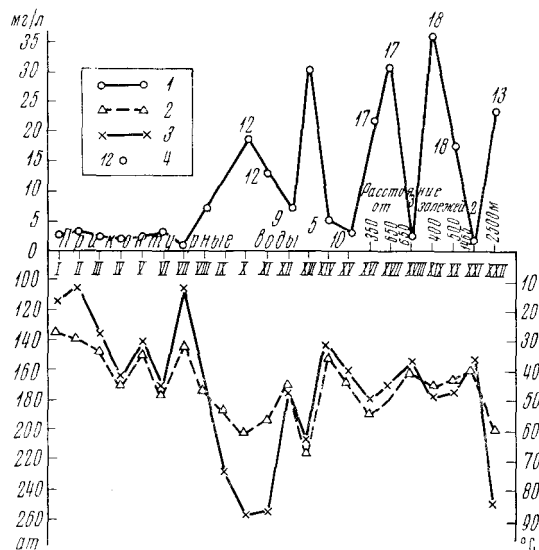
Таблица 1

Содержание летучих кислот в подземных водах

Площадь	№ скв.	Интервал перфорации, м	Геологический возраст	Σ солей, г/л	Содержание, мг/л						Т-ра пласта, °С	Давление пласта, ат	Расстояние от залежи, м
					масляная	пропионовая	уксусная	муравьиная	Σ кислот	фенолы			
Воды непродуктивных структур													
Кологривовская	10	151—160	Альбский	0,93	0,96	0,30	0,40	0,34	2,00	Нет	12,5	15,0	
Безымянская	63	574	Верхний карбон	2,56	Нет	Нет	0,05	Нет	0,05	»	22,0	58,0	
Чаплыгинская	1	668—782	Ястребовский	28,51	0,09	»	0,28	0,22	0,59	»	20,5		
Косолаповская	1	661—680	Заволжский		0,73	1,26	0,32	0,96	3,27	»			
Колокольцовская	1	1038—1058	Верейский	73,18	Нет	Нет	0,54	1,66	2,20	0,055	27,5	97,8	
Воды газовых залежей													
Грязнушинская	4	1244—1248	Верейский	171,52	Нет	Нет	1,50	1,79	3,29	Нет	36,0	127	Приконтурная
Лукашевская	12	1025—1029	Батский	148,28	0,40	»	1,17	2,43	4,00	»	39,5	110,7	»
Некрасовская	36	1899—1901	Тульский	281,34	Нет	»	0,54	1,47	2,01	»	56,9	190	»
Сбродовская	1	1957—1959	»	225,39	»	»	0,72	1,47	2,18			197	
Воды газоконденсатных, газонефтяных и нефтяных залежей													
Квасниковская	15	2721—2723	Воробьевский	243,47	3,54	Нет	18,74	1,10	23,28		72,0	305	Приконтурная
Степновская	43	2134—2142	Морсовский	188,36	4,34	»	31,62	1,42	37,38			241	»
Восточно-Сусловская	42	1850—1869	Воробьевский	131,32	2,20	»	2,64	3,86	8,70	0,40	58,0	200	»
Радионовская	40	1537—1540	Тульский	160,97	1,62	1,36	1,93	1,58	6,49	Нет	41,0	154	»
Степновская	25	2210—2215	Старооскольский	233,69	3,94	Нет	33,69	0,21	37,84	0,486	62,0		650
Дмитриевская	39	1853—1857	Тульский	199,62	Нет	»	0,55	0,10	0,65	Нет	50,0	199,8	1450
Приволжская	13	2786—2790	Старооскольский		2,73	»	24,60	0,95	28,28	0,196	74,0	280	2500
Воды непродуктивных горизонтов													
Дмитриевская	39	1355—1357	Верейский	148,01	Нет	Нет	0,76	1,10	1,86	Сл.	38,5	135,0	Ниже на 150 м газ
Марьевская	13	1951—1961	Малевский	234,00	1,11	»	1,72	1,21	4,04	»	51,5	219,8	Ниже на 334 м нефть
Ершовская	22	3004—3010	Воробьевский	219,3	3,84	26,43	0,14	1,64	32,06	0,87	80,0	334,0	Ниже на 92 м нефть
Квасниковская	12	2550—2525	Муллинский	243,80	11,86	44,45	Нет	0,26	45,57	0,84	72,0	285,0	Выше на 115 м нефть
Приволжская	17	2894—2898	Мосоловский	231,04	3,27	Нет	25,1	1,11	29,48	0,324	76,0	290,0	Выше на 91 м нефть

Рис. 1. Распределение концентраций низших органических кислот в водах в зависимости от термодинамических условий и состава нефтей. 1 — содержание низших органических кислот, 2 — температура подземных вод, 3 — пластовое давление, 4 — содержание ароматических углеводородов (об.%) во фракциях нефтей до 200°.

Наименование площадей, номера скважин, возраст: I — Грязнушинская, 4, верейский; II — Лукашевская, 12, батский; III — Некрасовская, 36, мелекесский; IV — то же, тульский; V — Некрасовская, 42, мелекесский; VI — Сбродовская, 1, тульский; VII — Таловская, 13, верхневолжский; VIII — Спортивная, 5, триасс; IX — Красниковская, 22, пашийский; X — Квасниковская, 15, воробьевский; XI — Квасниковская, 22, воробьевский; XII — Восточно-Сусловская, 42, воробьевский; XIII — Степновская, 43, морсовский; XIV — Родионовская, 40, тульский; XV — Западно-Рыбушанская, 15, окский; XVI — Степновская, 24, старооскольский; XVII — Степновская, 25, старооскольский; XVIII — Дмитриевская, 6, тульский; XIX — Восточно-Сусловская, 20, воробьевский; XX — Восточно-Сусловская, 62, воробьевский; XXI — Дмитриевская, 39, тульский; XXII — Приволжская, 13, старооскольский. I—VII — приконтурные воды газовых залежей; VIII—XV — то же, газонефтяных; XVI—XXII — законтурные воды газонефтяных и нефтяных залежей



контура нефтегазоносности. Следует, однако, заметить, что если для некоторых месторождений (Восточно-Сусловское, Родионовское) приконтурные воды характеризуются относительно небольшим превышением концентраций низших кислот над фоновыми значениями, то для других (Степновское, Приволжское), даже в законтурных водах, содержание кислот более высокое (см. табл. 1). Проведенный в этой связи анализ роли различных факторов на концентрирование низших кислот в водах продуктивных пластов показал, что при прочих равных условиях высокие содержания кислот связаны с повышенным содержанием ароматических углеводородов во фракции нефтей до 200° (рис. 1).

Значительное влияние на концентрирование в водах летучих кислот оказывают также термодинамические условия, в которых находятся подземные воды. С ростом температуры и давления (при наличии залежей) возрастает содержание кислот, растворенных в воде.

Исследование распределения концентрации кислот в вертикальных разрезах показало, что воды «пустых» пластов в пределах нефтяных месторождений на расстоянии более 115 м от залежей характеризуются уже фоновыми концентрациями (см. табл. 1).

Обсуждая генезис кислородсодержащих органических соединений (в частности, фенолов) растворенных в подземных водах, мы уже отмечали (²), что их происхождение, по-видимому, связано с гидролизом сложных ароматических эфиров. Дальнейшее изучение этого вопроса подтвердило данное предположение. Был проведен следующий эксперимент. Сложный эфир с температурой кипения до 200° в количестве 0,5 мл взбалтывался с 500 мл воды, насыщенной NaCl (200 г/л) в течение 2 час. После суточного стояния определялось содержание кислот, полученных в результате гидролиза. Результаты эксперимента (табл. 2) отчетливо показали возможность образования уксусной и масляной кислот в результате гидро-

Содержание органических кислот, полученных в результате гидролиза сложных эфиров

Эфир	Т-ра кипения, °С	Условия опыта	Содержание, мг/л			
			мас- ляная	пропионо- вая	уксусная	муравьи- ная
<i>n</i> -Пропилацетат (уксус- но-пропиловый)	102,13	Без нагрева Нагрев до 50° Нагрев до 80°	Нет » »	Нет » »	3,35 10,98 20,17	Сл. » »
<i>n</i> -Амилбутират масля- но-амиловый	186,4	Без нагрева Нагрев до 99°	1,88 5,43	» »	Сл. »	» »

лиза эфиров, протекающего в соленых водах. При этом гидролиз проходит тем полнее, чем выше температура воды. Косвенным подтверждением возможности образования кислот в результате гидролиза сложных эфиров являются и данные сравнительного содержания эфиров и кислот в лигроиново-керосиновой фракции прямой перегонки нефтей. Содержание эфиров в нефтях во много раз превышает содержание кислот* (определение по К, мг/г):

	Башкирская АССР	Татарская АССР	Азербайджанская АССР
Эфирное число	20,5	12,9	10,3
Кислотное число	2,2	2,2	3,2

И, наконец, нами установлена зависимость между содержанием в водах фенолов и летучих кислот (см. табл. 1). Высоким значениям фенолов в ряде случаев соответствуют и повышенные содержания кислот, тогда как отсутствие фенолов в водах сопровождается в основном фоновыми концентрациями кислот. Подобная зависимость между содержанием летучих кислот в водах и фенолов при низком кислотном числе нефтей (0,01—0,13 мг КОН на 1 г раствора) также отчетливо показывает, что при взаимодействии нефтей с пластовыми водами происходит гидролиз соединений со сложнэфирной группой, в результате которого образуются более простые соединения — кислоты, фенолы, спирты. Эти кислоты и представляют собой основную часть суммы определяемых в водах кислот. Гораздо в меньшем количестве, по-видимому, присутствуют те свободные кислоты, которые входят в состав самих нефтей и имеют возможность растворяться в окружающих залежи подземных водах.

Нижневолжский научно-исследовательский
институт геологии и геофизики
Саратов

Поступило
28 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. А. Гончарова, А. Г. Страдомская, А. Н. Хоменко, Гидрохимические материалы, 47, 110 (1968). ² А. С. Зингер, Газогидрохимические критерии нефтегазоносности локальных структур, Саратов, 1966. ³ А. С. Зингер, Т. Э. Кравчик, ДАН, 188, № 5 (1969). ⁴ А. Г. Страдомская, Определение масляной, пропионовой, уксусной и муравьиной кислот в природных водах, Кандидатская диссертация, Новочеркасск, 1967. ⁵ Н. П. Цыба, А. В. Столярова, Гидрохимические материалы, 47, 144 (1968).

* Из-за отсутствия данных по нефтям Нижнего Поволжья приводятся значения кислот и эфиров по другим нефтям Советского Союза.