

УДК 556.314.7.01:550.84:553.981

ГЕОХИМИЯ

А. С. ЗИНГЕР, Т. Э. КРАВЧИК

РАСТВОРИМЫЕ СПИРТЫ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ЮГО-ВОСТОКА РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ (ГЕНЕЗИС И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НЕФТЕПОИСКОВЫХ ЦЕЛЯХ)

(Представлено академиком А. А. Трофимуком 22 III 1972)

Первые сведения о присутствии спиртов в подземных водах нефтегазонасных районов были получены нами (^{3, 5}) при изучении и.-к. спектров поглощения воднорастворенного органического вещества (ОВ). Дальнейший значительный интерес к изучению спиртов, представляющих собой обширный класс кислородсодержащих соединений, определяется их тесными генетическими связями с углеводородами и практически неограниченной растворимостью в воде низших представителей гомологического ряда.

В настоящей статье рассматриваются закономерности распределения спиртов в водах различных обстановок юго-востока Русской платформы, их генезис в водах нефтяных и газонефтяных месторождений и возможности использования их в качестве нового гидрохимического показателя нефтегазонасности.

Количественное определение спиртов проводилось по методике (²), основанной на образовании изопропиловым спиртом, а также спиртами C_2 и выше окрашенных комплексов с парадиметиламинобензальдегидом.

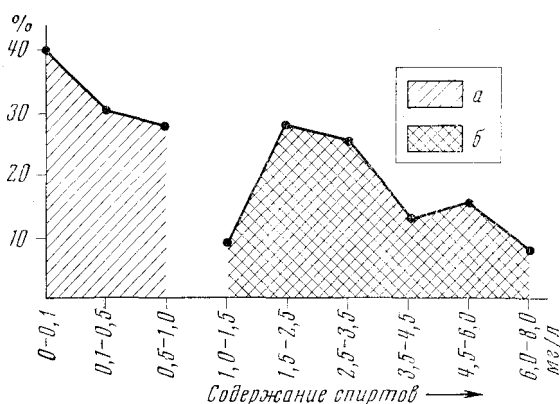


Рис. 1

Рис. 1. Распределение концентраций спиртов в различных природных водах. *a* — поверхностные воды и подземные воды непродуктивных структур (число случаев 32); *b* — подземные воды нефтяных и газонефтяных месторождений (число случаев 38)

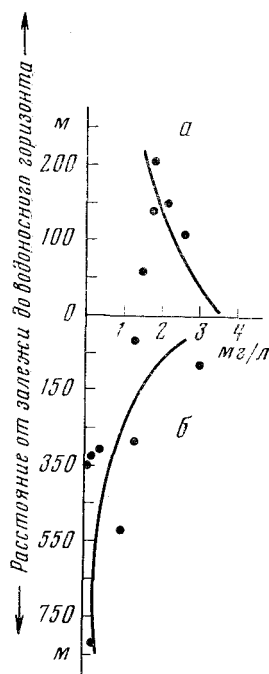


Рис. 2

Таблица 1

Содержание спиртов в подземных водах юго-востока Русской платформы *

Место отбора проб		№ скв.	Интервал перфорации, м	Геол. возраст	Содерж. спиртов, мг/л
область	площадь				

Воды зоны активного водообмена					
Липецкая	Чаплыгинская	1	180	D ₃	Отс.
Саратовская	Безымянская	ряд скв.	480—520	C ₃	Отс. —0,50
	Гуселкинская	48	304—452	C ₃ —J	

Воды непродуктивных структур					
Уральская	Телсу	1	770—745	T	0,25
»	Арал-Сорская	Г-2а	3254—3267	T	0,67
Саратовская	Голицинская	1	810—816	C ₂	0,25
Липецкая	Чаплыгинская	1	668—782	D ₁ +D ₂	Отс.
Воронежская	Ижмавинская	1	856—880		D ₂
Тамбовская	Ильменская	1	816—845	D ₂	0,75

Воды нефтяных и газонефтяных месторождений					
Куйбышевская	Чубовская	1	1755—1757	C ₁	3,0
»	Покровская	166	2384—2390	C ₁	3,0
»	»	168	1700	C ₂	8,4
»	Султангуловская	219	2320	D ₃	5,9
Оренбургская	Тананыкская	150	2485—2490	C ₁	3,9
Уральская	Болган-Молинская	8	2178—2171	T	2,2
Саратовская	Квасниковская	23	2670—2650	D ₂	2,8
»	Славнухинская	2	3290—3285	D ₂	5,0
Астраханская	Шаджинская	1	2396—2400	T	2,25
»	Промысловская	15	772—779	Cr ₁	1,45
»	Чапаевская	1	1918—1984	Tr	2,0

* Фактический материал в целях сокращения приведен не полностью. Всего проанализировано более 100 проб природных вод.

Чувствительность метода 0,1 мг в анализируемом объеме (200 мл); ошибка определения около 7%.

В поверхностных водах рек Волги, Медведицы, Урала и некоторых их притоков, в пределах чувствительности используемой методики, спирты не обнаружены *.

В грунтовых и подземных водах зоны активного водообмена, глубина которой в пределах юго-востока Русской платформы обычно не превышает 500 м, спирты обнаружены примерно лишь в 50% от общего числа анализируемых проб. Концентрации спиртов не превышают 0,75 мг/л. В водах непродуктивных структур, в условиях зон затрудненного и застойного водообмена (на глубинах от 500 до 3300 м), установлено постоянное присутствие спиртов. Однако их содержание не превышает 0,75—0,80 мг/л. Близкие концентрации спиртов зафиксированы и в подземных водах газовых месторождений. Исключение составляют лишь отдельные газовые залежи Астраханской обл. и Калмыцкой АССР, в водах которых определено содержание спиртов до 4 мг/л.

Значительно иные результаты получены при изучении спиртов в приконтурных и законтурных водах нефтяных и газонефтяных месторождений. Здесь во всех случаях установлено постоянное присутствие спиртов в количествах не ниже 1,0 мг/л и достигающих значений 8,4 мг/л. Таким образом, можно констатировать зональное распределение спиртов в водах

* По данным Л. П. Соколовой и В. Т. Кашина (8), спирты не обнаружены и в водах р. Аксай при их определении методом спектрофотометрического анализа.

различных природных обстановок, а также исключительную приуроченность их повышенных концентраций к водам нефтяных и газонефтяных залежей.

Эпизодическое присутствие и незначительные концентрации спиртов в водах зоны активного водообмена, так же как и полное их отсутствие в поверхностных водах, находятся в соответствии с высокой реакционной способностью спиртов, обусловленной наличием в их молекуле гидроксильной группы. В указанных условиях, характеризующихся наличием свободного кислорода, спирты интенсивно окисляются, образуя промежуточные продукты (альдегиды, кетоны, кислоты), или же полностью окисляются до CO_2 . Постоянное же обнаружение спиртов в подземных водах нижних гидродинамических зон связано с относительно затрудненным течением процесса их окисления в отсутствие молекулярного кислорода.

Приуроченность повышенных концентраций спиртов к водам нефтяных и газонефтяных месторождений удовлетворительно объясняется в предположении следующих источников их образования. Прежде всего, образование спиртов в подземных водах нефтяных и газонефтяных месторождений возможно в результате анаэробного окисления углеводородов за счет кислорода, главным образом, сульфатов. Расчеты величин свободной энергии различных веществ при окислении сульфат-ионом ⁽¹⁾ показали энергетическую возможность течения процесса окисления углеводородов, за исключением метана и этилена. В анаэробных условиях, допускающих активную жизнедеятельность микроорганизмов ⁽⁴⁾, этот процесс имеет, по-видимому, биохимический характер. В частности, продуктами микробиологического окисления парафиновой нефти, как показали экспериментальные данные Гааса ⁽⁹⁾, являются одноатомные (изопропанол), двухатомные (гликол) и трехатомные (глицерин) спирты.

Инертность метана к окислению кислородом сульфат-ионов обуславливает закономерно фиксируемые низкие концентрации спиртов в водах газовых залежей, в которых метан является основным представителем смеси природных углеводородов.

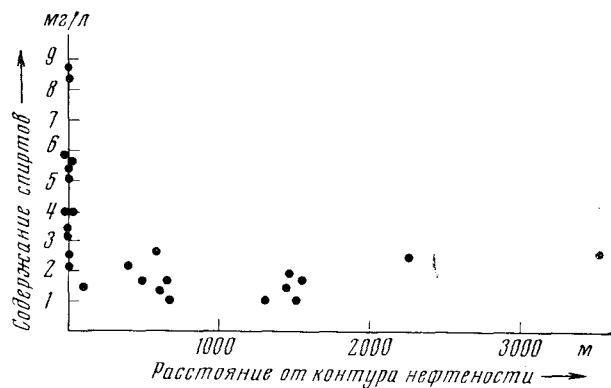
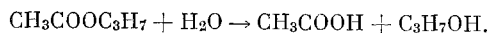


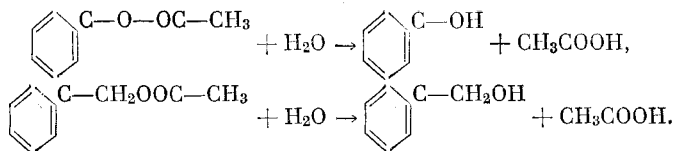
Рис. 3. Изменение концентраций спиртов в приконтурных и законтурных водах нефтяных и газонефтяных залежей

Наряду с окислением углеводородов имеет место процесс гидролиза эфиров, в результате которого также образуются спирты. Если гидролизу подвергаются сложные жирные эфиры, то образуются кислоты и спирты:

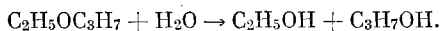


При распаде жирноароматических эфиров происходит образование фенолов и кислот или ароматических спиртов и кислот. Механизм реакций

протекает по следующим уравнениям:



При гидролизе простых эфиров образуются только спирты:



Необходимо отметить, что наиболее интенсивно процесс гидролиза протекает в водах глубоко погруженных пластов и горизонтов, характеризующихся повышенным температурным режимом.

Так как спирты являются одной из составных частей нейтральных кислородных соединений, входящих в состав природных нефтей⁽⁵⁾, нельзя, наконец, исключить возможность непосредственного перехода (растворения) спиртов из нефтей в окружающие их подземные воды.

Таковы, по-видимому, основные источники, регулирующие концентрирование спиртов в подземных водах нефтяных и газонефтяных месторождений.

Анализ частотного графика распределения концентраций спиртов в водах различных природных обстановок (рис. 1), так же как и приведенные в табл. 1 данные, определенно указывает на то, что содержание спиртов до 1 мг/л может интерпретироваться в качестве их фоновой характеристики. Более высокие концентрации формируются уже под влиянием нефтяных и газонефтяных залежей. Для определения масштаба этого влияния было изучено распределение концентраций спиртов в водах, различно удаленных от нефтяных и газонефтяных залежей. Полученные данные (рис. 2) свидетельствуют о значительных масштабах вертикального влияния залежей, которые выражаются в повышенных концентрациях спиртов (более 1,0 мг/л) на расстоянии около 300 м по разрезу. Пластовый ореол влияния залежей (рис. 3) также фиксируется повышенными концентрациями спиртов на расстоянии до 3500 м. Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о возможности эффективного использования спиртов в качестве нового гидрохимического показателя нефтеносности.

Нижневолжский научно-исследовательский
институт геологии и геофизики
Саратов

Поступило
15 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. Ф. Андреев, В. В. Ивацкова, Тр. Нижневолжск. н.-и. инст. геол. и геофиз., в. 105 (1957). ² Р. В. Дудникова, Т. Г. Карантова, Э. Г. Иокавис, Нефтепереработка и нефтехимия, № 11—12 (1968). ³ А. С. Зингер, И. Н. Сидоров, Т. Э. Кравчик, Нефтегазовая геология и геофизика, № 2 (1969). ⁴ А. С. Зингер, Микробиология, 35, в. 2 (1966). ⁵ А. С. Зингер, Газогидрохимические критерии оценки нефтегазосности локальных структур, Саратов, 1966. ⁶ А. А. Карцев, Основы геохимии нефти и газа, М., 1969. ⁷ Л. П. Соколова, В. Т. Каплин, Определение алифатических спиртов в загрязненных природных водах. Гидрохимические материалы, XVII, Л., 1968. ⁸ Я. Б. Чертков, Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах, М., 1964. ⁹ H. F. Naas, Thesis Kansas State, 1942.