УДК 556.314.7.01:550.84:553.981/.982(470.441/.47)

ГЕОХИМИЯ

А. С. ЗИНГЕР, Т. Э. КРАВЧИК

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ЮГО-ВОСТОКА РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком А. А. Трофимуком 24 IV 1972)

Ряд характерных особенностей, присущих карбонильным соединениям среди которых наиболее известны физиологическая активность и способность связывать иопы металлов в довольно устойчивые комплексы, определяет значительный интерес их изучения в водах различных природных обстановок.

Для поверхностных вод обширные данные о содержании альдегидов, кетонов и других полуфункциональных карбонилсодержащих соединений,

впервые получены в 1968 г. (¹).

Сведения о карбопильных соединениях, входящих в состав воднорастворенного органического вещества глубокозалегающих подземных вод, в том числе вод нефтяных, газонефтяных и газовых месторождений, полностью отсутствуют. Настоящее сообщение ставит своей целью восполнение указанного пробела. Кроме того, в нем приводятся результаты определения карбонильных соединений в поверхностных водах и подземных водах верхней гидродинамической зоны. Это дает возможность получить представление о порядке изменения величин концентраций карбонильных соединений в водах различных термодинамических и гидродинамических зон единого геологического региона.

Определение карбонильных соединений проводилось по методике (¹), основанной на образовании альдегидами и кетонами с 2,4-динитрофенилгидразином окрашенных соединений. Чувствительность метода 1 µг в

пробе, ошибка определения до 10%.

Таблица 1 Карбонильные соединения (КС) в поверхностных водах и подземных водах зоны активного водообмена

Область	Площадь	Дата отбора	Содержание КС, мг/л	Примечание
Саратовская Волгоградская Саратовская, Волгоградская, Уральская	р. Волга (у г. Саратова) р. Латрык р. Караман р. Медведица Райор сев-зап. обрам- ления Прикаспий- ской впадины глубины 10—580 м	Январь 1972 г. Июль 1971 г. То же « »	Не обн. 0,245 0,050 0,050 0,050 Ср. 0,02	Исслед. 35 объектов

Содержание карбонильных соединений в речных водах (см. табл. 1) исследуемой территории может быть ориентировочно оценено величинами порядка 0,05—0,22 мг/л *. В пробах вод р. Волги, отобранных у г. Саратова в зимнее время, они не обнаружены. По данным А. Д. Семенова и Т. С. Кишкиной (1), максимально зафиксированные концентрации карбо-

^{*} Расчет концентраций карбонильных соединений проводили исходя из их среднего молекулярного веса, равного 75.

Карбонатные соединения в подземных водах непродуктивных структур и приконтурных и внеконтурных вод нефтяных и газовых залежей

Область	Площадь	NºNº CKB.	Интервал перфорации, м	Возраст	Содержание, мг/л	Примечание			
По	дземные в	оды	непроду	ктивных	структу	p			
Саратовская	Колокольцов-	1	1038—1058	Верейский	Не обнаруж.				
	Голицинская	1	810—816	»	» »				
Тамбовская	Косолаповская Ржаксинская	1	661—680 587—580	Турнейский Кыновско-	Следы Не обнаруж.				
Вангологи	Uwwowoonarea	2	3195—3062	пашийский Верейский +	» »				
Волгоград-	Николаевская	2	3193-3002	+ намюр-	" "				
	Романовская	3	3858—3867	ский Пашийский	0,75				
	Термосинская	1	3072—3062	Нижнебаш-	0,30				
Уральская	Бекетовская	6	1836—1844	кирский Триасовый	Не обпаруж.				
		6	1819—1839 4042—4052	»	» » 0,22				
»	Тепловская »	П-1 П-1	3994—3987	Каширский »	0,17				
	Приконтур	ные	и внутр	иконтур	ные воды				
		Воли	ы нефтяных з	залежей					
Саратовская	Северо-Горюч-	1	1861—1867	Тульский	7,44	В пробе пленка			
	Квасниковская	15	2721—2723	Живетский	0,29	пефти			
	Западно-рыбу-	22 21	2433—2437 1812—1818	Пашийский Тульский	0,05	Нефтеводя-			
	шанская	19	1762—1758	Окский	0,30	ная			
Оренбург-	Оренбургская	42	1897—1892	Среднека-	3,23	эмульсия В пробе			
ская				менноуголь- ный		пленка нефти			
	Султангулов-	219	2320	Пашийский	1,38	То же			
	ская Ташлинская	5	832—1040		0,25				
Воды газонефтяных залежей									
Саратовская		64	1800	Живетский	0,22				
	Сусловская Любимовская	10	3352—3338	Кыновско-					
	Родионовская	40	1537—1540	Тульский	0,63				
	Горючкинская	12	1490—1483	Верхнебаш кирский	0,27				
	Степновская	43	2134—2142	Морсовский	0,90	В скважине			
				-		пленка нефти			
Воды газовых залежей									
Астрахан-	Олейниковская		779—781	Альбский	0,12				
ская	Чапаевская Шаджинская	1 1	1918—1984 2795—2799	Триасовый	0,17 0,25				
	Промысловская		772—779	Альбский	0,10				

нильных веществ в поверхностных водах достигают 2,2 мг/л, однако в некоторых водоемах (тбилисское водохранилище, оз. Иссык-Куль) они

также не зафиксированы.

В подземных водах зоны активного водообмена (в интервалах глубин залегания водопосных горизонтов 10-580 м) концентрации карбонильных соединений, как и в поверхностных водах, не превышают 0.22 мг/л. В значительном числе проб, в пределах чувствительности применяемого метода, наличие карбонильных соединений не установлено. В водах глубокопогруженных водоносных горизонтов (до 4050 м), исследованных на непродук-

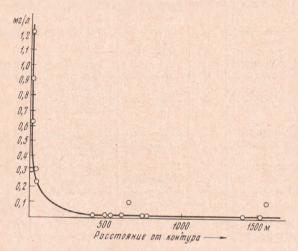


Рис. 1. Распределение концентраций карбонильных соединений в законтурных и приконтурных водах нефтяных и газонефтяных залежей

тивных структурах, карбонильные соединения также зачастую отсутствуют. В тех случаях, когда онп обнаруживаются, содержание их измеряется величинами 0.17-0.75 мг/л.

Значительно более высокие концентрации характерны для внутриконтурных и приконтурных вод нефтяных и газонефтяных залежей (см. табл. 2). В пробах вод с нефтяной пленкой концентрации карбонильных веществ достигают 3,2—7,4 мг/л. При этом характерен и сам факт их стабильного обнаружения в водах продуктивных пластов лишь в непосредственной близости от залежей углеводородов. При удалении от контура нефтеносности (газоносности) уже на расстоянии несколько сотен метров (см. рис. 1) концентрации карбонильных соединений резко уменьшаются, а в ряде случаев они вообще не обнаруживаются. Эпизодическое присутствие карбонильных веществ в водах различных природных обстановок и отсутствие в значительном количестве исследованных проб связаны, по-видимому, с их высокой реакционной способностью.

В настоящее время известен ряд источников обогащения природных вод карбонильными соединениями. Важнейшие среди них — прижизненное выделение фитопланктоном (3), фотохимическое разложение и окисление некоторых органических веществ в водных растворах (7) и жизнедеятельность микроорганизмов (2, 5), промежуточным продуктом метаболизма которых, в частности, являются карбонилсодержащие соединения.

Первые два источника оказывают определяющее влияние на распределение карбонильных веществ в поверхностных водах и в водах зоны гипергенеза. Процессы жизнедеятельности микроорганизмов, по-видимому, влияют на концентрирование карбонилсодержащих соединений как в поверхностных, так и в глубокозалегающих подземных водах, в том числе и в водах нефтегазовых месторождений. Как сообщает Э. Бирштехер (2),

в результате экспериментальных исследований Имелика (1948 г.), Тайзена (1940 г.) и Бирч-Гиршфельда (1932 г.) показано, что продуктами окисления циклогексана, керосина и ацетилена микроорганизмами Pseudomonas aeruginosa и Mycobacterium lacticola являются формальдегид и ацетальдегид. В качестве косвенного подтверждения участия микроорганизмов в образовании карбонильных веществ может рассматриваться установленный факт приуроченности их максимальных концентраций непосредственно к зоне водонефтяного контакта, где как известно, наиболее активно протекают различные биохимические процессы.

Карбонильные вещества являются постоянным компонентом кислородных соединений нефтей. По данным Я. Б. Черткова (6), карбонильное число (выраженное в миллиграммах O_2 на 1 г) в легроиново-керосиновых фракциях пефтей Башкирской АССР составляет 3,6, Татарской АССР

17,6 и Азейрбайджанской ССР 9,3.

По сообщению Дж. Константинидеса и Дж. Эриха (⁴), наличие кетонов в нефтях различных провинций США определяли Лохте и Мейер (1953 г.), Латем и др. (1962 г.), Бранденбург и др. (1965 г.), идентифицировавшие в них метилкетоны от ацетона до метилнормального бутилкетона и пиклоамилкетона.

Наличие карбонилсодержащих соединений в нефтях в совокупности с отмеченной выше закономерностью приуроченности их повышенных концентраций к водам, контактирующим с залежами углеводородов, позволяет рассматривать последние в качестве одного из постоянных источников обогащения вод карбонильными соединениями.

Поступило 15 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

⁴ А. Д. Семенов, Т. С. Кишкинова, Карбонильные соединения в природных водах, Гидрохимич. матер., 14, Л., 1968. ² Э. Бирштехер, Нефтяная микробиология, Л., 1957. ³ С. В. Горюнова, Химический состав и прижизненные выделения синезеленой водоросли, Изд. АН СССР, 1950. ⁴ Д. Константинидес, Дж. Эрих, Неуглеводородные соединения нефти, В сборн. Основные аспекты геохимии нефти, М., 1970. ⁵ М. В. Федоров, Микробиология, М., 1956. ⁶ Я. Б. Чертков, Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах, М., 1964. ⁷ Р. Стеасh, С. R., 241, № 4 (1955).