

УДК 550.84 : 553.98

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ АКВАБИТУМОИДОВ НАФТИДНОГО ТИПА

© 2015 Т.А. Одинцова¹, Б.А. Бачурин¹, С.М. Костарев²¹ Горный институт УрО РАН, г. Пермь² Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПермНИПИнефть» в г. Перми

Поступила в редакцию 25.05.2015

Для выявления геохимических маркеров аквабитумоидов нафтидного типа проведены детальные исследования состава битумоидов приповерхностных вод нефтяных месторождений. Проведена серия экспериментальных исследований поведения системы «нефть - вода». Установлено, что взаимодействие нефти с водой приводит к формированию уникального состава аквабитумоидов, резко отличающегося от природного органического фона гидросферы и отражающего геохимические характеристики нефти и продуктов ее трансформации в воде. Обработка аналитического материала осуществлялась методом спектрально-хроматографического профилирования, позволяющим распознавать нефтяные маркеры в водах приповерхностной гидросферы.

Ключевые слова: *нефтяное месторождение, приповерхностная гидросфера, органическое загрязнение, наблюдательные скважины, аквабитумоиды, модельные эксперименты, геохимические маркеры*

Разработка показателей для контроля процессов техногенеза нефтедобывающего профиля является одной из актуальных задач органической гидрогеохимии. Применяемый в экологической практике нормативный показатель «нефтепродукты» (НП) не позволяет оценить реальные масштабы техногенной нагрузки и возможные источники загрязнения [1, 2]. Альтернативой НП, которые как интегральный индикатор нефтяного загрязнения не соответствуют современным экологическим требованиям, являются геохимические маркеры аквабитумоидов (АБ) нафтидного типа.

Цель исследований: установление геохимических маркеров аквабитумоидов, свидетельствующих о присутствии в гидросфере нефтяных соединений, источниках и масштабах ее нефтепромыслового загрязнения.

Объекты и методы исследования. Основным исследуемым объектом являлись хлороформенные аквабитумоиды (ХБА), экстрагируемых из вод при различных значениях pH (кислой, нейтральной и щелочной), что позволяет достичь наиболее полного извлечения органики [5]. Параллельно на концентратомере ИКН-025 контролировалось содержание водорастворенных «нефтепродуктов», регламентированных в качестве основного показателя нефтепромыслового загрязнения гидросферы.

Для выявления особенностей состава АБ нафтидного типа было проведено многофакторное экспериментальное моделирование поведения системы «нефть - вода» с целью получения их опорных аналитических характеристик как диагностической основы геохимических маркеров. Многофакторность экспериментов обусловлена использованием разных по физико-химическим свойствам нефтей, минерализации вод и времени контакта (от 1 часа до 1 года). Для проверки достоверности получаемой экспериментальной информации проведены исследования состава АБ попутных вод, сопровождающих добычу нефти. Полученные данные были использованы для оценки природы органического загрязнения приповерхностной гидросферы нефтяных месторождений Пермского Прикамья.

Инструментальная база, используемая для проведения испытаний, включала элементный анализатор AnalytikJena multi N/C 2100, ИК-Фурье спектрометр PerkinElmer Frontier FT-IR/FIR и хромато-масс-спектрометрическую систему Agilent Technologies 6890N MSD 5975 (ХМС). Обработка аналитического материала осуществлялась методом спектрально-хроматографического профилирования, позволяющим распознавать сложные органические смеси на уровне «отпечатков пальцев».

Результаты и обсуждение. Модельные эксперименты показали, что при контакте нефтей с дистиллированной водой содержание ХБА изменяется от 1,50-13,78 мг/дм³ (1 сутки) до 18,65-52,96 мг/дм³ (120 суток) (рис. 1). При контакте разных нефтей с водами, отличными по минерализации, содержание ХБА изменяется от 8,15-30,20 мг/дм³ (1 месяц) до 5,10-201,60 мг/дм³ (6 месяцев) (рис. 2).

Как видно из рисунков, четкой зависимости обогащения вод органикой от физико-химических свойств нефтей не зафиксировано, но можно

Одинцова Татьяна Анатольевна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. E-mail: eco_chemi@mi-perm.ru

Бачурин Борис Александрович, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, заведующий лабораторией. E-mail: bba@mi-perm.ru

Костарев Сергей Михайлович, кандидат геолого-минералогических наук, заведующий отделом. E-mail: Sergej.Kostarev@pnn.lukoil.com

отметить, что наиболее высокие концентрации ХБА приурочены к водам, контактирующим с наиболее легкой Цепельской нефтью. Гораздо большую роль в выщелачивании нефти имеет минерализация воды (рис. 2), что вполне согласуется с

существующими представлениями о сольватирующем действии солей, усложняющем взаимосвязь форм нахождения нефти в воде и фазовые переходы, определяющие содержание и состав ее водных вытяжек [5].

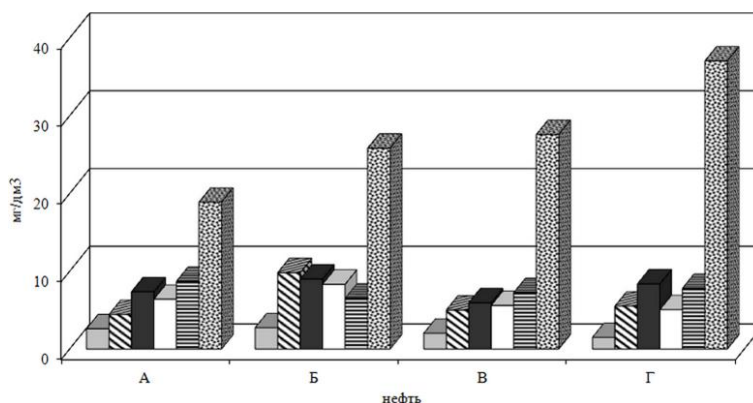


Рис. 1. Динамика содержаний ХБА в эксперименте «нефть – вода дистиллированная»:

Нефть: А – Сыповская ($\rho = 0,828 \text{ г/см}^3$), Б – Таныпская ($\rho = 0,879 \text{ г/см}^3$), В – Константиновская ($\rho = 0,880 \text{ г/см}^3$), Г – Змеёвская ($\rho = 0,915 \text{ г/см}^3$). Время контакта, сутки: $\square$ – 1, $\square$ – 3, $\blacksquare$ – 7, $\square$ – 14, $\equiv$ – 30, $\boxtimes$ – 120

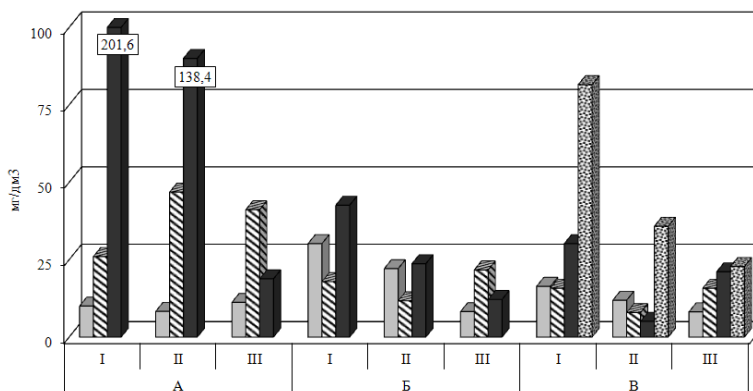


Рис. 2. Динамика содержаний ХБА в эксперименте «нефть – разная вода»:

Нефть: А – Цепельская ($0,814 \text{ г/см}^3$), Б – Талицкая ($0,817 \text{ г/см}^3$), В – Чайковская ($0,905 \text{ г/см}^3$). Вода: I – дистиллированная, II – родниковая (минерализация $0,5 \text{ г/дм}^3$), III – пластовая (260 мг/дм^3). Время контакта, месяц: $\square$ – 1, $\square$ – 3, $\blacksquare$ – 6, $\boxtimes$ – 12

Процесс формирования нефтяных АБ не носит затухающего характера и сопровождается изменением их состава, структуры и свойств, особенно в части нормируемых НП, снижение массовой концентрации которых наблюдается с первых дней контакта (табл.1, рис. 1). Общая тенденция высокой степени обогащения вод битумоидами при снижении относительного содержания НП прослеживается в течение всего времени эксперимента. В первой водной вытяжке нефти (1 сутки контакта) доля НП от ХБА составляла порядка 31-57%, во второй (3 суток контакта) – 10-16%, в шестой (120 суток контакта) – 0,3-1,2%. Это подтверждает отмеченную ранее высокую скорость трансформации нефтяных УВ в водной среде и возрастание в составе АБ гетеросоединений, роль которых при эволюции загрязнения становится преобладающей [1-3].

Снижение доли УВ четко прослеживается и по данным ХМС (табл. 1). Суммарное содержание УВ в гексановых фракциях ХБА, выделенных через

1-3 суток контакта, составляет 30,04-60,25% с доминированием нафтенных (циклопентены, циклогексаны, бициклопентаны, декалины). Алифатические УВ представлены преимущественно ненасыщенными гомологами ряда C_5 - C_{14} , которые являются первичными продуктами гидролитических преобразований нефтяной алифатики. Содержание аренов (бензолы, нафталины) весьма незначительно, что объясняется их высокой геохимической активностью, приводящей к трансформации в различные соединения, в том числе и полиэлементного состава.

С увеличением срока контакта нефти с водой до 120 суток содержание УВ в составе аквабитумоидов снижается до 21,25-36,61%. В составе данных соединений разнообразно выделяются циклические структуры: циклопентаны, циклогексаны, гидринданы, декалины, бицикланы мостикового, конденсированного и изолированного типов, метано-нафтенные и нафтенно-ароматические гибридные структуры и т.п. Алифатические УВ

представлены исключительно алкенами, алкадиенами и алкатриенами, при полном отсутствии

насыщенных гомологов. Ароматические УВ не обнаружены (табл.1, рис. 3).

Таблица 1. Характеристика состава аквабитумоидов водных вытяжек нефтей

Показатели	Срок контакта, сутки		
	1-3	7-30	120
ХБА, мг/дм ³	1,50-13,78	5,05-12,05	18,88-52,96
НП, мг/дм ³	0,47-2,32	0,22-1,10	0,10-0,36
Состав гексановой фракции АБ (%) по данным ХМС			
Σ УВ	30,04-60,25	13,19-47,13	21,25-36,61
в т.ч. алифатические УВ	3,79-24,69	2,35-35,57	13,45-22,68
нафтеновые УВ	14,50-43,12	6,47-24,40	13,75-18,05
ароматические УВ	0-5,68	0-0,71	не обн.
Σ гетеросоединений	39,75-64,53	52,87-91,33	60,59-67,08
в т.ч. О-содержащие:	22,60-34,53	60,77-63,33	25,68-40,40
- окиси, спирты, простые эфиры	4,04-34,94	6,80-32,74	7,53-22,67
- альдегиды, кетоны	5,68-26,29	2,43-18,00	8,18-13,13
- кислоты и их производные	1,20-23,62	2,11-49,66	2,66-12,61
N-содержащие	0-2,31	1,08-13,09	2,88-15,19
S-содержащие	0-5,82	2,44-13,17	не обн.
Hal-содержащие	0-2,90	0,65-3,50	0,33-1,62
полиэлементные	0-25,98	3,04-25,00	12,62-31,70

Снижение содержания УВ в нефтяных АБ сопряжено с возрастанием в них доли различных гетеросоединений и, прежде всего, О-содержащих, представленных окисильными, гидроксильными, карбонильными, карбоксильными и сложноэфирными структурами (табл. 1). Среди последних следует отметить практически повсеместное присутствие фталатов (до 30,21%), являющихся, скорее всего, продуктом окисления орто-бензолов и нафталинов. Наряду с ростом содержания О-соединений, занимающих доминирующее положение в составе многих АБ (до 63,33%), отмечается увеличение других гетеросоединений (N, S, Hal-содержащих), в том числе и полиэлементного состава (S+O-, N+O-, N+S-, N+S+O-содержащие и др.) (табл. 1). Многие из этих структур имеют циклический характер, что объясняется участием в их формировании аренов и нафтенев.

Следует отметить, что формирование состава АБ нафтидного типа носит достаточно сложный и неоднозначный характер, обусловленный, прежде всего, многообразием состава и свойств нефтяных геомолекул, контролирующих их преобразование в водной среде. Кроме того, формирование водорастворимых нефтяных комплексов идет в условиях постоянной их подпитки за счет выщелачивания пленочной нефти. При этом химическая активность растворенных в воде нефтяных соединений направлена не столько на «развал» нефтяных структур, сколько на формирование новых по реакциям, идущим на внутримолекулярном и межмолекулярном уровнях.

Выявленные в рамках лабораторных экспериментов закономерности формирования нефтяных АБ и трансформации нефтяных соединений в водной среде подтверждаются исследованием состава АБ попутных вод. Уровень их органического

загрязнения характеризуется следующими значениями: ХБА – 2,44-10,88 мг/дм³, НП – 0,12-0,65 мг/дм³ (2,2-5,0% от ХБА). Понятно, что АБ попутных вод, органическое вещество которых формируются при непосредственном контакте с нефтью в пластовых условиях, обогащены углеводородными соединениями (24,78-54,29%).

В группе алифатических УВ (2,80-35,58%), помимо типично нефтяных n-алканов C₁₄-C₁₇, присутствуют и более длинноцепочечные C₂₇-C₄₄, являющиеся маркерами растительной органики. Отметим, что большая часть алканов представлена ненасыщенными структурами (алкенами, алкадиенами). Среди нафтеновых УВ (2,11-33,58%) доминируют циклопентаны и циклогексаны, идентифицированы C₁₄ и бицикланы C₇-C₁₀. Ароматические УВ в составе аквабитумоидов пластовых вод не зафиксированы. Среди О-содержащих соединений (окиси, спирты, оксоединения, эфиры), с содержанием 34,83-51,24%, выделим кетоны циклического ряда (кетоны пинана, борнана, декалина) и фталаты, обнаруженные в большинстве экспериментальных нефтяных АБ. В наборе полиэлементных соединений (6,62-17,32%) разнообразно выделяются биогенные N+O-содержащие соединения (структуры amino- и нуклеиновых кислот, амиды, аминокислоты), но присутствуют и типично нефтяные маркеры (пиридины, бензтиофены, бензотиазолы), установленные в процессе лабораторного моделирования (рис. 4).

Таким образом, состав АБ попутных вод отражает как присутствие продуктов преобразования соединений нефтяного ряда, установленных в процессе лабораторного моделирования поведения систем "нефть - вода", так и природных органических структур, связанных с преобразованием рассеянной органики вмещающих отложений.

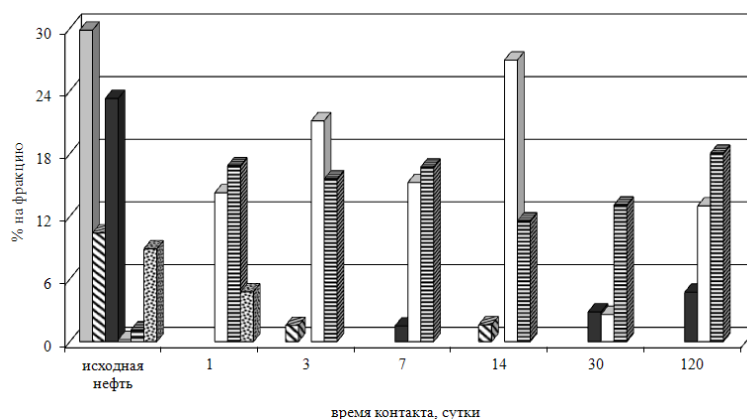


Рис. 3. Динамика изменения состава УВ в водных вытяжках нефти Западного месторождения
 ■ - н-алканы, ▨ - изо-алканы, ■ - изопренаны, изопреноиды, □ - алкены, ▨ - нафтенны, ▩ - арены

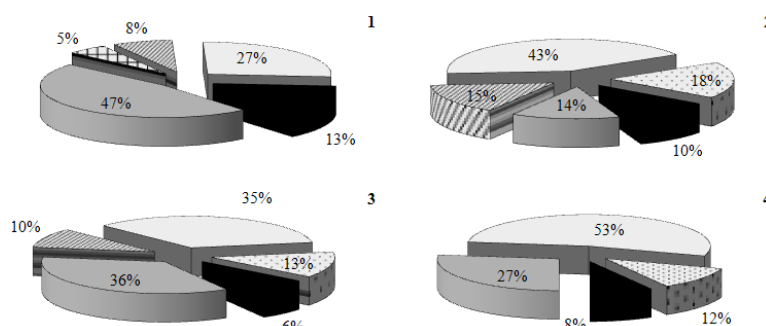


Рис. 4. Состав гексановой фракции ХБА Константиновского месторождения
 Водные вытяжки нефти: 1 – 1 сутки контакта, 2 – 120 суток контакта; Вода: 3 – попутная, 4 – наблюдательной скважины; Соединения: □ - алифатические УВ, ▨ - нафтенные УВ, ▩ - ароматические УВ, □ - О-содержащие, ▨ - N-, N+O-содержащие, ■ - прочие гетеросоединения, в том числе полиэлементные

Исходя из полученных результатов к нефтяным маркерам, помимо общепринятых н-алканов и бензолов, можно отнести изо-алканы C_{10} - C_{22} , н- и изо-алкены C_5 - C_{20} , алкилциклопентаны и алкилциклогексаны с нефтяным типом замещений; алкилбицикланы C_7 - C_{10} ; алифатические и алициклические спирты и кетоны C_6 - C_{24} ; фталаты [1-4].

Полученная информация позволила провести оценку природы органического загрязнения приповерхностной гидросферы нефтяных месторождений, на которых по данным флуориметрического анализа содержание водорастворенных НП в большинстве проб из наблюдательных гидрогеологических скважин превышало $0,3 \text{ мг/дм}^3$ (до $3,71 \text{ мг/дм}^3$). ХМС гексановых фракций ХБА, выделенных из данных проб, показала, что среди УВ (0,6-42%) преобладают длинноцепочечные н-алканы ($C \geq 25$), присущие растительной органике. О-содержащие соединения, доминирующие в составе аквабитумоидов (до 78-92%), представлены преимущественно продуктами преобразований липидного и углеводного материала. Кроме того, в АБ широко представлены N-содержащие и азотистые полиэлементные соединения (до 45-51%), среди которых идентифицированы алифатические и ароматические амины и амиды, производные мочевины и гетероциклические соединения, отражающие специфику природного органического фона приповерхностной гидросферы (рис. 5).

Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что АБ опробованных наблюдательных скважин нефтяных месторождений обогащены ароматическими (карбоциклическими и гетероциклическими) N-, O-содержащими соединениями, входящими в природный органический фон гидросферы. Именно этими соединениями, обладающими высокой флуоресценцией, и обусловлено, по всей вероятности, завышение данных при количественном химическом анализе НП [4].

Признаки нефтепромыслового органического загрязнения, выявленные на основе экспериментального моделирования взаимодействия нефтей рассматриваемых месторождений с водой, не зафиксированы. Присутствие в отдельных пробах соединений нефтяного генезиса (н-алканы и алкены ряда C_{11} - C_{21} , циклопентаны, циклогексаны и изо-алканы с нефтяным типом замещений, бензолы и нафталины) отражает, по всей вероятности, проявление в приповерхностной гидросфере природных вертикальных ореолов рассеяния залежей (рис. 5).

Выводы:

- взаимодействие нефти с водой приводит к формированию уникального состава аквабитумоидов, резко отличающегося от природного органического фона гидросферы и отражающего

геохимические характеристики нефти и продуктов ее трансформации в воде;

- процесс формирования аквабитумоидов нафтидного типа во многом определяется геохимическими условиями и длительностью взаимодействия нефти с водой, что требует учета специфики нефтяных маркеров, характерных для различных этапов трансформации нефтяной органики;

- метод спектрально-хроматографического профилирования, используемый для изучения сложных органических смесей на уровне «отпечатков пальцев», позволяет распознавать нефтяные маркеры в условиях как поверхностной и приповерхностной гидросферы, так и пластовых вод.

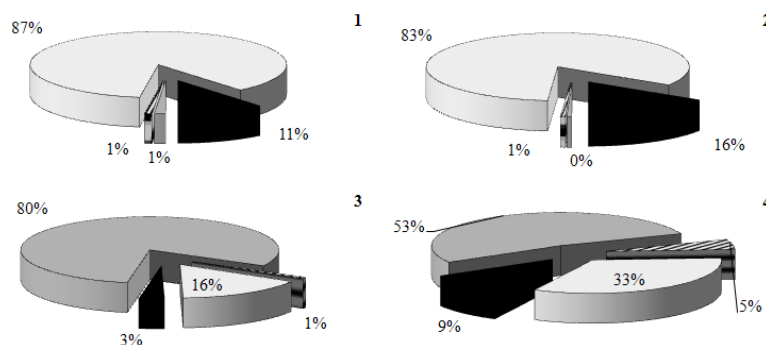


Рис. 5. Состав гексановой фракции аквабитумоидов воды наблюдательных скважин:

Месторождения: 1 – Осокинское, 2 – Моховское, 3 – Аскульское, 4 – Судановское. Соединения: □ - алифатические УВ, ▨ - нафтенные ароматические УВ, □ - О-содержащие, ■ - прочие гетеросоединения (N, S, Hal, P, N+O, S+O, N+S+O).

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Пермского края (проект № 13-05-96028).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Бачурин, Б.А. Проблемы диагностики и контроля нефтяных загрязнений природных геосистем / Б.А. Бачурин, Т.А. Одинцова // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2005. № 9-10. С. 79-82;
2. Бачурин, Б.А. К методике идентификации источников нефтезагрязнения геологической среды / Б.А. Бачурин, А.А. Борисов, Т.А. Одинцова // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2009. № 10. С. 291-298;
3. Одинцова, Т.А. Научно-методические подходы к организации мониторинга нефтяных загрязнений / Т.А. Одинцова, Б.А. Бачурин // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2011. № 6. С. 176-182
4. Одинцова, Т.А. Геохимическая характеристика состава аквабитумоидов нафтидного типа // Стратегия и процессы освоения георесурсов: сб. науч. тр. Вып.12/ ГИ УрО РАН. – Пермь, 2014. С. 58-61.
5. Швеи, В.М. Органические вещества подземных вод. – М.: Недра, 1973. 192 с.

GEOCHEMICAL IDENTIFICATION MARKERS OF NAPHTHIDES AQUABITUMENS

© 2015 Т.А. Odintsova¹, B.A. Bachurin¹, S.M. Kostarev²

¹ Mining Institute of UrB RAS, Perm

² LUKOIL-Engineering Limited PermNIPIneft Branch Office in Perm

In order to reveal geochemical markers of naphthides aquabituroids detailed investigations of bitumen composition of surface water oil fields were conducted. In addition a series of experimental studies of the behavior of the "oil - water" was held. It is established that the interaction of oil with water leads to the formation of a unique composition of aquabituroids differs sharply from the natural organic background hydrosphere, and reflecting the geochemical characteristics of oil and products of its transformation into the water. Processing of the analytical material was carried out by spectral chromatographic profiling can recognize markers oil in waters near the surface of the hydrosphere.

Key words: oil field, subsurface hydrosphere, organic pollution, monitoring wells, aquabituroids, model experiments, geochemical markers

Tatiana Odintsova, Candidate of Technical Sciences, Senior Research Fellow. E-mail: eco_chemi@mi-perm.ru; Boris Bachurin, Candidate of Geology and Mineralogy, Associate Professor, Chief of the Laboratory. E-mail: bba@mi-perm.ru; Sergey Kostarev, Candidate of Geology and Mineralogy, Head of the Department. E-mail: Sergej.Kostarev@pnn.lukoil.com