

# ГОРНОПРОМЫШЛЕННАЯ ГЕОЛОГИЯ, ГИДРОЛОГИЯ И ГЕОЭКОЛОГИЯ

УДК 553.98:550.84

DOI:10.7242/echo.2020.4.1

## ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА АКВАБИТУМОИДОВ ПЛАСТОВЫХ ВОД НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИКАМЬЯ

Б.А. Бачурин

*Горный институт УрО РАН, г. Пермь*

**Аннотация:** Проанализированы особенности состава аквабитумоидов пластовых вод нефтяных месторождений Пермского Прикамья с целью выявления геохимических маркеров нефтидного типа. Установлено, что контакт нефти с водой приводит к формированию уникального состава аквабитумоидов, резко отличающегося от природного органического фона гидросферы. Обработка аналитического материала методом спектрально-хроматографического профилирования позволяет выявлять присутствие нефтяных соединений в пластовых водах, что дает информацию для оценки перспектив нефтеносности локальных структур.

**Ключевые слова:** нефтяные месторождения, пластовые воды, состав аквабитумоидов, геохимические маркеры, идентификация присутствия нефтидных соединений.

Использование гидрогеохимических данных при прогнозе перспектив нефтегазоносности локальных структур базируется на изучении пространственных закономерностей изменения компонентного состава подземных вод под влиянием залежей углеводородов (ореолы рассеяния). Как показывает опыт работ в различных нефтегазоносных регионах, к числу наиболее информативных гидрогеохимических показателей относятся водорастворенные органические вещества (ВРОВ). Наличие генетической связи данных компонентов с залежами нефти и газа позволяет рассматривать их в качестве прямых нефтегазопоисковых показателей. К числу наиболее часто используемых характеристик ВРОВ относятся органические углерод ( $C_{\text{общ}}$ ,  $C_{\text{бит}}$ ) и азот ( $N_{\text{общ}}$ ), летучие и нелетучие фенолы, бензол и его гомологи [1, 3, 6]. В отдельных публикациях предложено использование содержания в пластовых водах органических соединений фосфора, аминов, аминокислот, карбоновых кислот и ряда других соединений [3]. Масштабы обогащения приконтурных вод данными компонентами (контрастность аномалий) зависят от физико-химических свойств и состава нефтей, являющихся источниками их поступления, и гидрогеохимической обстановки, определяющей растворимость отдельных соединений.

Необходимо отметить, что определенные сложности использования гидрогеохимических показателей связаны с недостатками применяемых методик выделения и анализа некоторых компонентов ВРОВ: многие из показателей носят не индивидуальный характер, а отражают присутствие в воде групп соединений, близких по физико-химическим свойствам, но различных по своему химическому строению [1].

Актуализация комплекса гидрогеохимических показателей нефтеносности основана на использовании современных химико-аналитических методов изучения состава ВРОВ (инфракрасная спектроскопия ИКС, газожидкостная хроматография ГЖХ, хромато-масс-спектрометрия ХМС), позволяющих судить о структурно-групповом и индивидуальном составе органических соединений и характере их геохимической трансформации. За рубежом на использовании данной информации

основана технология химической дактилоскопии (фингерпринтинг) [7], позволяющая проводить идентификацию химических веществ в составе ВРОВ на уровне «отпечатков пальцев». Наиболее широко данный методический подход используется при идентификации источников нефтяного загрязнения гидросферы. Состав водорастворенной органики пластовых вод нефтегазоносных комплексов изучен значительно слабее, что затрудняет использование данной методики при оценке перспектив нефтегазоносности локальных структур.

Следует отметить, что проблема диагностики нефтяных соединений в составе ВРОВ приповерхностной и глубинной гидросферы затруднена широким спектром природных органических соединений, «маскирующих» присутствие компонентов нафтидного типа, а также трансформацией их состава за счет процессов геохимической и микробиологической деструкции.

С целью уточнения особенностей состава ВРОВ продуктивных горизонтов Пермского Прикамья выполнено исследование состава аквабитумоидов (ХБА) в пробах пластовых вод, отобранных из эксплуатационных и водозаборных скважин нефтяных месторождений Верхнекамской впадины и Башкирского свода. Для получения опорных аналитических характеристик аквабитумоидов нафтидного типа проведено многофакторное экспериментальное моделирование поведения системы «нефть-вода» (с разными по физико-химическим свойствам нефтями, минерализацией вод, временем контакта).

Битуминологический анализ отобранных проб показал, что воды продуктивных горизонтов характеризуются достаточно широким диапазоном концентраций аквабитумоидов (0,61-21,46 мг/дм<sup>3</sup>) на фоне достаточно близкой их минерализации (255-270 г/дм<sup>3</sup>). Вариабельность количественных характеристик ХБА вод сопряжена с разнообразием вещественного состава аквабитумоидов, который резко изменяется даже в пределах одного месторождения.

По данным ХМС в пробах внутриконтурных скважин преобладают аквабитумоиды углеводородного типа (УВ до 79,3% гексановой фракции ХБА), представленных преимущественно алифатическими структурами (н-, изо-алканы, алкены, изопреноиды). По своему составу они близки к ХБА водных вытяжек нефтей (рис. 1).

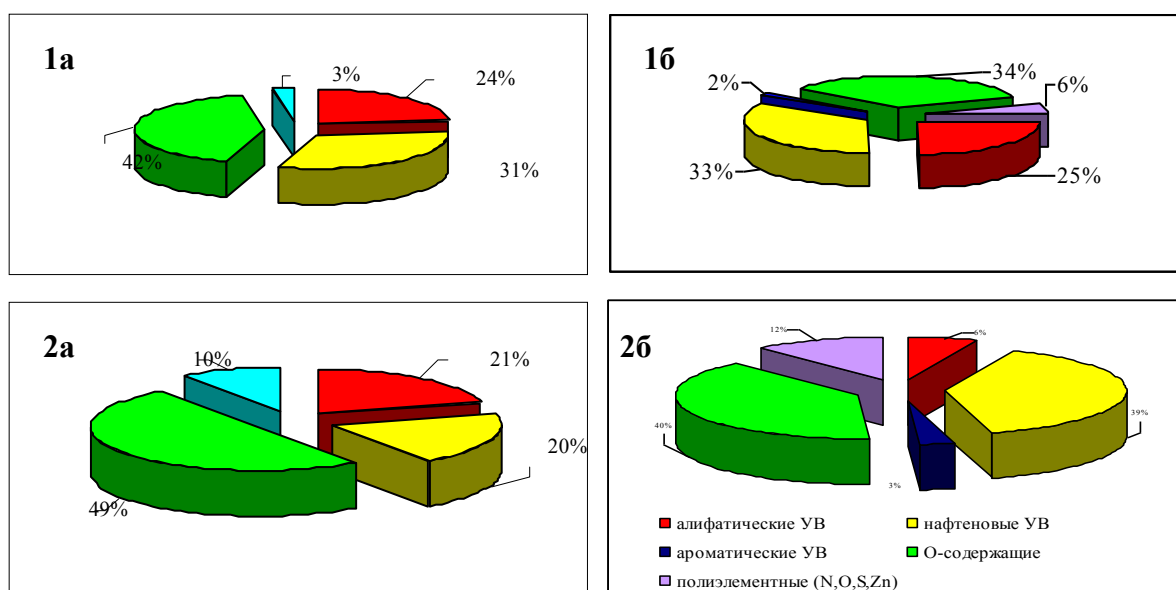


Рис. 1. Состав аквабитумоидов Березовского (1) и Бугровского (2) месторождений (а - пластовые воды, б - водные вытяжки из нефтей)

В составе *n*-алканов ВРОВО присутствуют как типичные для нефтей гомологи ряда  $C_{11}$ - $C_{23}$ , так и характерные для фонового РОВ длинноцепочечные структуры от  $C_{26}$  и выше (рис. 2). Следует отметить, что наряду с близким характером распределения *n*-алканов в изученных аквабитумоидах и водных вытяжках нефтей (рис. 2-2) в ряде случаев отмечается и значительное различие, обусловленное отсутствием в составе ВРОВО низкомолекулярных углеводородов  $C_5$ - $C_{10}$  (рис. 2-1), что связано, по всей вероятности, с неустойчивостью этих соединений в водной среде. Следует отметить, что с удалением от ВНК количество алифатических углеводородов значительно снижается, что свидетельствует об обогащении ВРОВО данными соединениями непосредственно в интервале нефтенасыщенных пород.

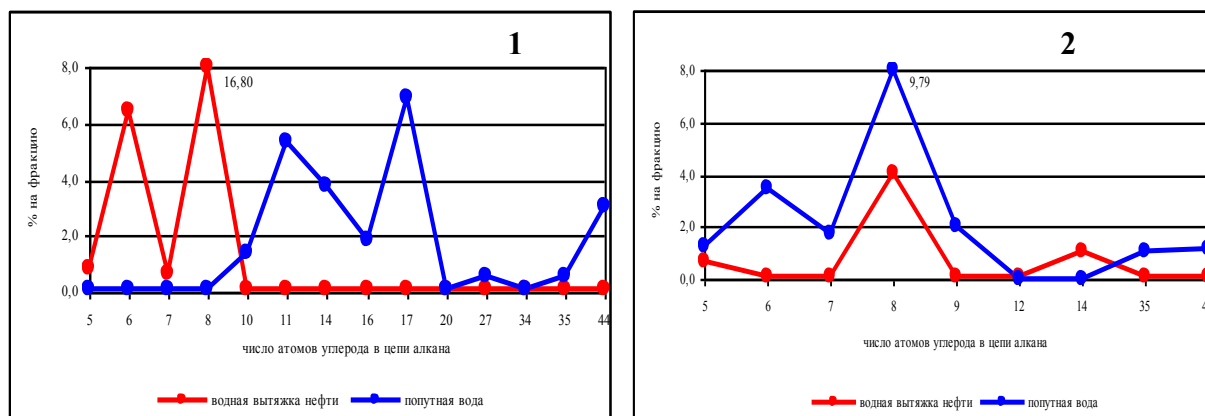


Рис. 2. Характер распределения *n*-алканов аквабитумодов Березовского (1) и Бугровского (2) месторождений нефти (по данным ХМС)

Изо-алканы в составе ВРОВО преимущественно 2- или 3-метилзамещенные с длиной цепи от  $C_8$  до  $C_{22}$ , что наиболее типично для нефтяных структур. Ароматические УВ (1,82-2,64%) представлены преимущественно метилнафталинами; в некоторых образцах идентифицированы алкилированные бензолы, индены, азулены и голаядерный 4,5-дигидро-бенз(а)пирен. Нафтеновые УВ (0,23-2,13%) представлены алкилзамещенными циклопентенами, циклогексанами, бициклогептанами и декалинами, характерными для нефтяных соединений.

Кислородные соединения аквабитумоидов представлены обширным комплексом структур, большая часть которых отражает природный органический фон гидросферы. К ним относятся продукты преобразований липидного и углеводного материала: жирные кислоты в свободной и сложноэфирной формах, бензойная и фенольные кислоты и их производные, полифенолы, терпеноиды и стероиды, производные фураноз и пирраноз и т.д. Кислородные соединения нефтяного ряда представлены как исходными соединениями (фенолы, нафтеновые кислоты, бензофураны, бензофеноны), так и продуктами гидролитических преобразований нефтяных УВ (алифатические, алициклические и ароматические оксиды, спирты, оксосоединения, эфиры) [4, 5]. В ряде аквабитумоидов отмечено высокое содержание фталатов (до 54%), генезис которых по существующим представлениям органической геохимии связывается с полиароматическими УВ. Необходимо отметить, что разнообразие *O*-содержащих соединений в пластовых водах, нефтях и продуктах их гидролитических преобразований затрудняет их однозначную генетическую оценку и, следовательно, использование в нефтепоисковой практике. Можно лишь отметить, что наличие алифатических кислот, спиртов и их эфиров в составе нефтяных аквабитумоидов подтверждено данными экспериментального моделирования.

Соединения азота представлены преимущественно алифатическими аминами ряда C11-C14. Идентифицированы также вторичные и третичные ароматические N-содержащие структуры и нефтеновые первичные амины, представленные структурами бензиламина, фенилэтиленамина, нафтиламина, адамантанпропиламина, холестанамина. Разнообразие и высокое содержание аминов в аквабитумоидах пластовых вод (до 33-37%) можно связать с особенностями природного фона гидросферы, связанного с продуктами разложения белкового материала. Вместе с тем не исключены и нефтяные амины, содержание которых по данным экспериментального моделирования поведения системы «нефть – вода» достигает 6,8-15,2% гексановой фракции, а также структур технологических реагентов, на что указывает присутствие алкил-, алкилариламмонийных и сульфonatoалкил-, сульфonatoалкилариламмонийных солей. Идентифицированы также азотистые гетероциклы (до 5%): нефтяные пиридины, хинолины и акридины, фоновые пурины и хиназолины и т.д.

Галогенорганические соединения (F-, Cl-, Br-, I-содержащие) в аквабитумоидах пластовых вод представлены преимущественно алифатическими структурами. Наиболее широко представлены моноклорпроизводные n-алканов C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>, C<sub>27</sub>. Исследования показали, что галоидпроизводные алканов являются своеобразной меткой нефтяной органики: в нефтях, водных вытяжках нефтей и попутных водах их содержания достигают 3-5% гексановой фракции аналитов.

Сера в составе аквабитумоидов представлена как элементарной циклической формой S<sub>6</sub>, так и сераорганическими соединениями (2-алкилтиофены, алифатические тиоспирты и тиоэферы и др.).

Несмотря на широкий спектр состава ВРОВ пластовых вод, обработка аналитического материала методом спектрально-хроматографического профилирования показала, что особенностью состава аквабитумоидов, формирующихся в условиях высокой минерализации, является устойчивое присутствие циклических соединений [5]. Цикланы с содержанием 3-10% гексановой фракции аналитов представлены как УВ, описанными выше, так и гетеросоединениями, в элементном составе которых присутствуют атомы O, N, S. Кислородные производные циклических УВ представлены преимущественно спиртами и оксосоединениями, среди которых доминируют кетоны. Сераорганические соединения представлены гетероциклами, тиолами и тионами. Гетероциклические S+O-содержащие соединения представлены диоксидами тиолана и тиана, присутствие которых в большинстве образцов позволяет рассматривать их как устойчивую в гидросфере форму сераорганических структур. Среди азотистых и полиэлементных соединений (N+S, N+O, N+S+O) также доминируют гетероциклы, часть которых имеет ароматическую структуру (пиридины, бензотиазолы и т.д.).

Полученные результаты показали, что наборы циклических соединений в аквабитумоидах достаточно однотипные и не зависят от состава органической матрицы воды. Это позволяет предположить генетическую принадлежность большей части циклических соединений к нефти. Данный вывод подтверждается результатами модельных экспериментов по изучению характера поведения системы «нефть-вода». В рамках данных экспериментов с использованием нефтей основных продуктивных пластов карбона массовая доля трассирующих цикланы возрастает до 9-39% гексановой фракции нефтяных аквабитумоидов. Процесс перехода цикланы в водорастворимую форму носит сложный характер, но без видимых признаков застухания.

Состав трассирующих цикланы в водных вытяжках нефтей достаточно разнообразен, но находится в рамках тех структурных разностей, которые идентифици-

рованы в аквабитумоидах пластовых вод. В зоне непосредственного контакта с нефтенасыщенными породами содержание структур данного типа составляет 22-34% гексановой фракции аквабитумоидов. Углеводородная составляющая представлена преимущественно нефтеновыми структурами с доминированием циклогексанов и бицикланов C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>. Наиболее распространенными в водных вытяжках нефтей являются кетоны бициклических нефтяных УВ мостикового и конденсированного типов строения, что характерно и для аквабитумоидов внутриконтурных вод нефтяных месторождений. Факт разнообразия бициклических кетонов в водных вытяжках нефтей при достаточно ограниченном их содержании в исходной нефти можно объяснить новообразованиями в процессе выщелачивания нефтяного субстрата.

Таким образом, опорные аналитические профили аквабитумоидов нефтяного типа, к которым относятся экспериментальные водные вытяжки нефтей и аквабитумоиды попутных вод, однозначно указывают на нефтяной генезис значительной части циклических соединений, идентифицированных в пластовых водах.

#### **Выводы:**

– особенностью состава аквабитумоидов пластовых вод нефтяных месторождений Пермского Прикамья является устойчивое присутствие циклических соединений, сохраняющих в водной среде генетические признаки нефти;

– геохимическая стабильность в условиях высокой минерализации и возможность их аналитического распознавания в органической матрице воды позволяет рассматривать циклические соединения в качестве основных маркеров в нефтепоисковой практике;

– к наиболее чувствительным маркерам, отражающим нефтяные признаки на уровне «отпечатков пальцев», относятся нефтяные УВ, трицикланы и их производные, идентификация которых в составе ВРОВ требует разработки методов их количественного химического анализа.

*Исследования выполнены в рамках госзадания № 0422-2019-0149-С-01.*

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Барс Е.Л., Коган С.С. Органическое вещество подземных вод нефтегазоносных областей: методики анализа и интерпретации. – М.: Недра, 1965. – 92 с.: ил.
2. Бачурин Б.А., Борисов А.А., Одинцова Т.А. К методике идентификации источников нефтезагрязнения геологической среды // Горн. информ.-аналит. бюл. – 2009. – № 10. – С. 291-298.
3. Зингер А.С. Газогидрохимические критерии оценки нефтегазоносности локальных структур (на примере Нижнего Поволжья). – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1966. – 475 с.
4. Одинцова Т.А., Бачурин Б.А. О характере трансформации нефти в условиях гипергенеза // Минералогия техногенеза – 2008: [материалы IX-го науч. семинара] / ИМин УрО РАН. – Миасс, 2008. – С. 199-210.
5. Одинцова Т.А., Бачурин Б.А. Геохимические маркеры аквабитумоидов нефтяного типа // Фундаментальные и прикладные вопросы гидрогеологии нефтегазоносных бассейнов: материалы III Всерос. науч. конф. с междунар. участием, к 90-летию А.А. Карцева. – М., 2015. – Вып. 1(1). – С. 88-89. – (Труды ИПНГ РАН. Сер. «Конференции»).
6. Шестов И.Н., Бачурин Б.А. Нефтепоисковые гидрогеохимические критерии Прикамья // Методика поисков и разведки нефти и газа на севере Урало-Поволжья. – М., 1982. – С. 69-75. – (Тр. ВНИГНИ. Вып. 243).
7. Wang Z., Stout S.A. Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification. – Academic Press, 2006. – 620 p. – DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-369523-9.X5000-9>.