

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ПО ИЗОТОПНОМУ СОСТАВУ
ВОДОРОДА НЕФТЯНЫХ ВОД ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

П. А. УДОДОВ, В. Г. ИВАНОВ, А. Д. НАЗАРОВ

(Томский политехнический институт)

Изотопный состав водорода вод нефтяных месторождений определялся в лаборатории изотопного анализа воды НИИ гидрогеологии при Томском политехническом институте. Вся необходимая аппаратура для анализа поплавковым методом изготовлена в период с 1964 по 1966 год сотрудниками НИИ.

Пробы воды были отобраны на Советском месторождении (куломзинская, вартовская, покурская свиты) ассистентом кафедры гидрогеологии и инженерной геологии А. Д. Назаровым. Изотопный анализ вод проведен под руководством аспиранта этой кафедры В. Г. Иванова. Поплавковый или флотационный метод, основанный на различии плотности легкой и тяжелой воды, позволяет определять отклонение в содержании тяжелых изотопов водорода исследуемой пробы воды от воды, принятой за стандарт. Обычно за стандарт принимается вода крупных равнинных рек, так как она характеризуется наибольшим постоянством и усредненным содержанием изотопов водорода и кислорода. Нами в качестве стандарта использована вода р. Томи, отобранная летом 1965 г.

Процесс изотопного анализа воды флотационным методом заключается в определении температуры флотационного равновесия, т. е. такой температуры, при которой погруженный в воду поплавки находится в равновесии — не тонет и не всплывает. Температура флотационного равновесия определяется в одной и той же кварцевой пробирке сначала для стандартной воды, затем для исследуемой. Разность температур дает возможность рассчитать отклонение плотности исследуемой воды от плотности стандартной.

Так как плотность воды зависит не только от содержания изотопов, но и также от наличия растворенных веществ и взвесей, то перед замерами плотности производится тщательная очистка воды. Она заключается в четырехкратной перегонке воды с двумя окислениями органических загрязнений марганцовокислым калием попеременно в кислой и щелочной средах. Для создания кислой среды применяется фосфорный ангидрид, а для создания щелочной — окись бария. Аппаратура для очистки изготовлена из кварцевого стекла на шлифах.

Плотность очищенной воды зависит как от наличия тяжеловодородной воды, D_2O^{16} , так и от наличия тяжелоокислородной H_2O^{18} . Для исключения влияния на плотность тяжелого кислорода проводится нормализация изотопного состава стандартной и исследуемой воды по

кислороду, заключающаяся в пропускании паров воды и газообразного кислорода через кварцевую трубку с катализатором. Катализатором служит специально приготовленная окись марганца. Кварцевая трубка снабжена электрообогревом, обеспечивающим поддержание температуры 500°C. Более подробно данная методика описана в литературе (Бродский, 1957; Шатенштейн и др. 1957; Гринберг и Петриковская, 1965). Нами сделаны лишь некоторые усовершенствования. Определение изотопного состава кислорода по этой методике, как показал наш опыт, не дает удовлетворительных результатов, так как в процессе очистки воды, для окисления органических загрязнений, как уже отмечалось, применяются кислородсодержащие вещества. Между кислородом этих веществ и кислородом воды происходит изотопный обмен (Алексеев и Концова, 1964), в результате которого изменяется естественное содержание тяжелого кислорода в исследуемых водах.

Определение же дейтерия по этой методике довольно надежно, с точностью 0,3—0,5‰. Нефтяные воды, содержащие примеси нефти, дополнительно перед очисткой пропускались через адсорбционно-хроматографическую колонку, заполненную гранулированным активированным углем марки АР-3. В этой колонке происходила адсорбция примесей нефти на активированном угле (Гринберг и Петриковская, 1965).

В таблице 1 приведены результаты определения изотопного состава водорода вод нефтяных месторождений.

Как видно из таблицы, в водах, непосредственно контактирующих с нефтью, содержание дейтерия понижено. В водах, не связанных с нефтью, намечается закономерное увеличение содержания дейтерия с глубиной. Так, грунтовые воды (колодец в Соснино) характеризуются пониженным содержанием дейтерия (—0,9‰), что свидетельствует об атмосферном питании их, так как атмосферные осадки дейтерием обеднены. Воды же глубоких горизонтов обогащены дейтерием до 2,5‰ (скв. 318, скв. 3 — р), что свидетельствует об отдаленной области их питания. Аналогичные данные нами получены в южной части Томской области в пределах Колывань-Томской складчатой зоны, где воды рыхлых четвертичных отложений характеризуются содержанием дейтерия, близким к водам атмосферных осадков и поверхностных водотоков (от —1‰ до +1‰), а воды зон разрывных нарушений, имеющие отдаленную область питания и большую глубину циркуляции, обогащены дейтерием до 3,5‰.

Впервые предположение о закономерном увеличении содержания дейтерия с глубиной высказано В. И. Вернадским (1960) и в дальнейшем подтверждено рядом авторов. А. Е. Бабинец (1961) указывает, что для подземных вод юго-запада русской платформы устанавливается связь подземных вод повышенной плотности с более длительным пребыванием в толщах горных пород.

По данным А. Г. Васильева с сотрудниками (1958), инфильтрационные воды обычно имеют изотопный состав, близкий к водам атмосферных осадков или рек, т. е. не содержат в повышенном количестве тяжелых изотопов. Реликтовые же воды должны иметь изотопный состав, близкий к морским водам. На увеличение содержания дейтерия с глубиной указывают также Ф. А. Алексеев и В. В. Концова (1964) и другие исследователи.

Химический состав вод района Советско-Соснинско-Медведевского месторождения (табл. 1), определенный в проблемной геологической лаборатории, характеризуется закономерным увеличением минерализации с глубиной.

Поверхностные воды пресные (0,3—0,4 г/л), гидрокарбонатно-магниево-кальциевые. Грунтовые воды (колодец в с. Соснино) пресные

Таблица 1

Химический и изотопный состав исследованных вод

№№ п.п.	Место отбора проб воды	Интервал опробова- ния, м	Характеристика воды	pH	Макрокомпоненты, мг/л мг/экв							Специфич. комп. мг/л			М г/л	Тип вод	Микрокомпоненты мкг/л								Содержа- ние дейте- рия γ
					Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺ +K ⁺	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	I	Br	H ₂ SiO ₃			Cu	Zn	Ag	Sr	Ti	Mn	Ba		
1	с. Соснино, колодец Q	12 м	грунтовая вода	6,2	40,8 2,03	9,36 0,77	21,39 0,93	0	97,6 1,6	34,0 0,96	16,0 0,33	н/обн	н/обн	3,6	0,17	Cl— HCO ₃ Mg— Na—Ca	1,2	8,4	—	84	1,2	60,0	—	—	—0,9
2	Соснинская скв. 318 ар—ал—см Cr ₁ , p ^к	1342—1524	вода, не связанная с нефтью	7,75	439,4 21,9	69,02 5,18	6541,2 284,4	30,0 1,6	195,2 3,2	10693,3 311,5	н/об	0,9	40,5	42,4	17,54	Cl—Na	3,48	?	сл	?	1,16	58,0	58,0	—	+2,2
3	Соснинская скв. 29—р gt—br Cr ₁ wt	1662—1678	вода с пленкой нефти	7,15	780 39	72 3	5277,2 225,1	22,5 1,25	7,84 0,14	9580,5 269,8	н/об				15,77	Cl—Na									—1,3
4	Соснинская скв. 19—р gt—br Cr ₁ wt	1747—1758	вода, отстоявшаяся из нефти	7,2	625,0 31,0	10,1 0,84	6959,0 302,6	н/об	214,1 3,6	11716,0 330,8	22,0 0,46	3,4	53,1	150,1	19,55	Cl—Na									—0,6
5	Советская скв. 18—р V Cr ₁ klm	2159—2169	вода, выделенная из водонефтяной эмульсии	5,75	80,0 4,0	96,4 8,0	400,4 17,47	7,5 0,41	73,2 1,2	815,4 22,0	80 0,89				1,48	Cl— Mg—Na									—2,2
6	Соснинская скв. 3—р V Cr ₁ klm	2218—2222	вода пласта Б—8 в 3 км от ВНК	7,7	2176,8 108,5	31,62 2,6	4924,3 214,1	20,0 1,09	219,6 3,6	14953,4 321,6	н/об	10,9	66,0	76,0	22,5	Cl— Ca—Na	0,9	18	сл	?	0,9	?	27,0	—	+2,2

(0,17 г/л) смешанного состава со слабокислой средой (рН 6,2). В них отмечается кремневая кислота (3,6 мг/л) и повышенное содержание сульфатов (16 мг/л). Из микрокомпонентов, определенных по методу ТПИ, в грунтовых водах обнаружены медь, цинк, стронций, титан и марганец.

Воды покурской свиты (скв. 318) соленые (17,5 г/л), хлоридно-натриевые, слабощелочные с содержанием йода 0,9 мг/л, брома 40,5 мг/л, кремневой кислоты 42,4 мг/л. Из микрокомпонентов в водах обнаружены медь, цинк, серебро, стронций, титан, марганец и барий.

Воды вартовской свиты, опробованные в скважинах №№ 19 — р и 29 — р, характеризуются хлоридно-натриевым составом, нейтральной средой, повышенным (по сравнению с водами покурской свиты) содержанием брома (53,1 мг/л), йода (3,4 мг/л) и кремниевой кислоты (150,1 мг/л) и повышенной минерализацией (19,55 г/л).

Воды куломзинской свиты (скв. 3 — р) характеризуются еще большей минерализацией (22,5 г/л), хлоридно-кальциево-натриевым составом, щелочной средой (рН 7,7), повышенным содержанием йода (10,9 мг/л) и брома (66,0 мг/л) и несколько пониженным содержанием кремневой кислоты. Из микрокомпонентов в водах отмечены медь, цинк, серебро, марганец, титан и барий.

Таким образом, химический состав вод показывает, что с глубиной увеличивается степень метаморфизации вод и доля седиментационных и поровых вод. С увеличением же доли седиментационных вод должно увеличиваться и содержание дейтерия. Это увеличение также наблюдается, как уже отмечалось выше, в исследуемом районе. Однако в водах, находящихся в непосредственном соприкосновении с нефтью, эта закономерность нарушается. Эти воды характеризуются пониженным содержанием дейтерия, что, несомненно, вызвано влиянием нефтяной залежи.

Так, для вод скважин 19-р и 29-р обеднение дейтерием соответственно составляет —0,6у и —1,3у. При испытании указанных скважин из свиты были получены притоки воды с пленкой нефти, а из скважины № 19-р даже была собрана нефть с содержанием воды всего лишь в 25%, которая через некоторое время отстоялась и еще длительное время находилась в контакте с нефтью.

Кроме того, нами была изучена вода, полученная в результате разделения эмульсии. Эмульсия отобрана на устье скважины № 18-р Советской площади из верхней части горизонта Б-VIII (2159—2164). Содержание воды в этой эмульсии до 2%. Скважина находится вблизи внутреннего ВНК и к ней вполне возможен подток подошвенных вод, которые по своему составу должны быть близкими к водам скважины 3-р. Данная вода находится в наиболее тесном контакте с нефтью и поэтому влияние последней здесь наибольшее. Весьма примечательно то, что данная вода характеризуется наиболее пониженным содержанием дейтерия (—2,2у). Возможно, что степень обеднения увеличилась в процессе выделения воды из нефти. Выделение производилось в автоклаве при давлении 4—4,5 атмосфер (пластовое 215,6 ати) и температуре 150°C (пластовая около 69°C). При этих условиях в автоклаве при механическом помешивании значительная часть воды и нефти переходила в газообразное состояние, затем при охлаждении автоклава вода конденсировалась и скапливалась на дне его, откуда затем через сливной штуцер собиралась. Таким образом, при высокой температуре в процессе отделения возможен дополнительный изотопный обмен между водородом воды и нефти. В дальнейшем авторы намерены выделить эту воду другим способом, без нагревания и давления, и сравнить результаты. О значительном изменении химического состава этой воды свидетель-

ствуется низкая минерализация (1,48 г/л), кислая среда (рН 5,75) и хлоридно-магниево-натриевый состав.

Пониженное содержание дейтерия в водах, находящихся в непосредственном соприкосновении с нефтью, возможно, объясняется процессами сепарирования дейтерия нефтью, на что указывает также А. Е. Бабинец (1961). К сожалению, авторы не располагают данными о содержании дейтерия в самой нефти Советско-Соснинско-Медведевского месторождения.

Следует отметить, что литературные данные о содержании дейтерия в нефти и нефтяных водах довольно противоречивы. Одна группа исследователей (Алексеев и Концова, 1964; Гринберг и Петриковская, 1965; Уклонский и др. 1965; Филиппова, 1935) приводит данные, свидетельствующие о повышенном содержании дейтерия в нефтях. В контакте воды и нефти по их мнению происходит изотопный обмен, в результате которого дейтерием обогащается вода.

Так, например, по данным И. В. Гринберга и М. Е. Петриковской (1965), избыточная плотность за счет дейтерия нефтяных вод Карпатского региона достигает 7,6γ (таблица 2).

Как видно из таблицы, избыточная плотность нефтяных вод меньше избыточной плотности «вод сжигания» соответствующих им нефтей. Нефтям с большей концентрацией дейтерия сопутствуют нефтяные воды, обогащенные дейтерием. Эти авторы утверждают, что в нефтяных водах Карпатского региона не наблюдается четкой зависимости содержания дейтерия от стратиграфического возраста вмещающих пород, от удельного веса вод, от их минерализации.

Таблица 2

Изотопный состав водорода нефтей и нефтяных вод Карпатского региона
(И. В. Гринберг и М. Е. Петриковская, 1965)

№ пробы нефтей	№ пробы нефтяных вод	Месторождение	№ скважины	Избыточная плотность «вод сжигания» нефтей γ	Избыточная плотность нефтяных вод γ	Разность между плотностями γ
4	4а	Борислав	1687	9,5	1,7	7,8
2	3	«	1675	11,1	4,9	6,2
1	1а	«	1670	13,4	4,2	9,2
5	6	«	1700	9,4	2,2	7,2
7	8	«	312	7,1	0,5	6,6
13	14	Долина	1	9,8	2,3	7,5
26	26а	Битков (эоцен)	410	16,8	7,6	9,2
31	32	»	10	7,6	5,3	2,3
29	30	Битков (менилитова серия)	10	8,9	3,1	5,8
35	36	Битков	375	12,6	6,3	6,3
39	40	«	345	9,5	4,1	5,4
19	20	Долина	СД—5	10,0	1,6	8,4

По данным других авторов (Сойфер и др. 1967), нефть не содержит в повышенном количестве дейтерий и даже иногда обеднена им. Названные авторы применяли различные методы изотопного анализа воды. Первая группа авторов основывается на результатах флотационного ме-

тода. В случае изотопного анализа водорода нефти, ими предварительно производилось сжигание ее и получение «вод сожжения». Дальнейшее определение дейтерия производилось флотационным методом.

Другая группа авторов применяет фотонейтронный метод. По их мнению, сжигание нефти и флотационный анализ «вод сожжения» дают завышенные результаты.

С другой стороны, не исключена возможность, что разные месторождения нефти, сформировавшиеся в различных условиях, характеризуются различным содержанием дейтерия. Р. Г. Панкина (1967) указывает, что в случае, если образование нефти происходило в изолированных бассейнах или в лагунах с повышенной соленостью и интенсивно идущими процессами редукции сульфатов, то такие нефти должны характеризоваться серой, обогащенной S^{34} и водородом, обедненным дейтерием. Нефти, генезис которых связан с опресненными бассейнами, должны характеризоваться более высоким содержанием S^{32} и дейтерия. В связи с этим изучение изотопного состава водорода нефти и нефтяных вод Западной Сибири, представляет большой теоретический и практический интерес.

Таким образом, проведенные исследования изотопного состава вод нефтяных месторождений Томской области позволяют отметить влияние нефтяной залежи на содержание дейтерия в водах.

Изучение изотопного состава водорода нефти, процесса изотопного обмена между водородом воды и нефти, определение констант равновесия этой реакции позволит объяснить причину пониженного содержания дейтерия в нефтяных водах Томской области и наметить критерии для практического использования этого явления в процессе поисков и разведки нефтяных месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев Ф. А., Концова В. В. 1964. К геохимии дейтерия в подземных водах, в сб. «Прямые поиски нефти и газа» Недра.
2. Бабинец А. Е. 1961. Подземные воды юго-запада Русской платформы. Распространение и условия образования. Изд. АН УССР.
3. Бродский А. И. 1957. Химия изотопов. Изд. АН СССР.
4. Васильев А. Г. и др. 1958. Исследование грунтовых вод методом изотопного анализа. Труды харьковского отд. ВХО им. Д. И. Менделеева. т. 1.
5. Вернадский В. И. 1960. История природных вод. Избранные сочинения, т. IV, книга 2.
6. Гавриленко Е. С. 1965. Гидрохимические показатели нефтеносности по солевому и изотопному составу подземных вод. Киев. Наукова думка.
7. Гринберг И. В. и Петриковская М. Е. 1965. Исследование изотопного состава органического вещества горючих ископаемых. Киев. Наукова думка. 1965.
8. Молочнова В. А., Соколов М. М., Горев А. В., Бугров Н. М. 1967. К вопросу о содержании дейтерия в природных водах. Геохимия № 5.
9. Панкина Р. Г. 1967. Изотопный состав серы и водорода нефтей как показатель некоторых палеогеохимических особенностей нефте-материнского бассейна. Геохимия № 5.
10. Сойфер В. Н., Брезгунов В. С., Власова Л. С. 1967. Роль стабильных изотопов водорода в изучении геологических процессов. Геохимия № 5.
11. Уклонский А. С. и др. 1965. Изотопный состав вод Узбекистана. Наука Узб. ССР.
12. Шатенштейн А. И. и др. 1957. Изотопный анализ воды. Изд. АН СССР.