

УДК 556.38:628.394.191.1

К.Е. Питьева¹, А.А.Гатина²

ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ СОРБИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В КАЧЕСТВЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА ПРИРОДНЫЕ СРЕДЫ

В статье рассмотрены закономерности распределения сорбированных газообразных углеводородов в дисперсных породах нефтегазовых районов для определения возможности использовать их в качестве показателей загрязнения вод. Сорбированные газообразные углеводороды обладают рядом геохимических свойств, которые способствуют их реакции на влияние техногенных условий и длительной сохранности изменений, которые происходят в их составе в техногенных условиях.

Ключевые слова: загрязнение, сорбированные газообразные углеводороды, показатели, техногенное, формирование.

The article describes the patterns of distribution of sorbed gaseous hydrocarbons in dispersed rocks of oil and gas areas to determine the possibility of using them as indicators of water pollution. Sorbed gaseous hydrocarbons have a number of geochemical properties that contribute to their reaction to the influence of technological conditions and long-term preservation of the changes that occur in their composition in man-made conditions.

Key words: pollution, sorbed gaseous hydrocarbons, indicators, industrial accidents, formation.

Введение. Исследованы закономерности распределения газообразных углеводородов (УВ) в неоднородных по литологическому составу терригенных отложениях с целью обоснования их использования в качестве показателей влияния техногенных факторов на формирование природных сред.

Задача использования УВ в качестве показателей загрязнения сред находится в стадии становления. Серьезное внимание к ней обусловлено широким распространением УВ (особенно газообразных в сорбированной форме) в техногенно-природных средах атмосферы; экономичностью лабораторного определения (газовая хроматография); эффективностью, в частности с позиции их геохимической инертности, определяющей сохранность изменений, которые происходят под влиянием загрязнений.

Исследования выполнены для территории Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения (ОНГКМ) — района со значительной техногенной нарушенностью. Объект исследований — породы первого от поверхности водоносного комплекса, которые провзаимодействовали со стоками при значимом участии адсорбции газообразных сорбированных УВ. Выбор для исследования нефтегазового месторождения объясняется тем, что в пределах этих территорий газообразные сорбированные УВ имеют наибольшую концентрацию.

Стоки поступают в зону аэрации от объектов, приуроченных на левобережье р. Урал к эксплуатационным скважинам, скважинам закачки подземных вод, установкам отделения нефтегазовых компонен-

тов от пластовых вод (УППГ), к полигону подземного захоронения (ППЗ-2), а на правобережье р. Урал — к установкам газоперерабатывающего завода (ОГПЗ), очистным сооружениям, полигону подземного захоронения (ППЗ-1), емкости сезонного регулирования состава стоков (ЕСР), сельскохозяйственным полям орошения (ЗПО). Составы промышленных стоков и стоков от переработки сырья существенно отличаются по суммарному содержанию и компонентному составу газообразных сорбированных УВ.

Пробы пород массой около 300 г отобраны в пределах, вблизи и на удалении от техногенных объектов с глубины около 0,5 м. Всего отобрано 27 проб, представленных в основном песчано-глинистыми разностями. Подготовка проб заключалась в квартовании каждой пробы породы до получения средней пробы. Гранулометрический состав пород определяли на кафедре гидрогеологии МГУ, состав сорбированных УВ — методом хроматографии в НИИ геосистем РАН.

Пески в значительной степени кварцевые; глины представлены гидрослюдой (от 10–15 до 60–65%), монтмориллонитом (до 30% и более), каолинитом (до 10% и более). Сорбционная емкость песков — до 15, глин — до 40–45 мг·экв/100 г. В составе обменных катионов песка содержатся преимущественно кальций, магний, а глин — натрий.

В задачи исследований входили: 1) установление литологического состава пород на ОНГКМ на основе их гранулометрического анализа и существующих классификаций; 2) систематизация сведений

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, профессор, докт. геол.-минер. н., тел. 8-495-939-54-97.

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, студентка, e-mail: alinka-gatina@yandex.ru

о составе, свойствах, распространении газообразных сорбированных УВ и факторах, способствующих сорбционным процессам; 3) установление природных фоновых характеристик газообразных сорбированных УВ ОНГКМ; 4) выявление углеводородных показателей техногенного формирования среды; 5) количественная оценка техногенной нагрузки на породы ОНГКМ.

Установление литологического состава пород территории ОНГКМ на основе их гранулометрического анализа и существующих классификаций. Для отнесения пород к конкретному литологическому типу используются общие и частные классификации. Общие классификации применяются для оценки литологического состава сложных в гранулометрическом отношении пород, например песчано-глинистых; частные — для оценки пород с узкими диапазонами гранулометрических фракций, например глинистых или песчаных. Те и другие классификации можно применять для классифицирования пород при решении задач регионального и отраслевого назначения.

В нашей стране из общих классификаций широко используется классификация В.В. Охотина; из частных — для характеристики гранулометрического состава песчаных пород — классификация Е.М. Сергеева, для почв и глинистых пород — Н.А. Качинского, для лёссовидных пород — С.С. Морозова и др. [Трофимов и др., 2005]. Для песчаных отложений мы взяли за основу классификацию Е.М. Сергеева, а для глинистых — В.В. Охотина.

Работы выполнялись поэтапно. *На первом этапе* пробы пород разделяли по принадлежности к фракциям, полученным в результате анализа их гранулометрического состава (>0,5; 0,5–0,25; 0,25–0,1; 0,1–0,05; 0,05–0,01; 0,01–0,005; <0,005 мм). Из данных табл. 1 следует вывод о неоднородном распределении фракций в каждой пробе.

На основании графика распределения проб пород по фракциям в пределах шкалы 50%-ной значимости, принятой в качестве граничных условий отнесения пород к конкретной литологической разности, для каждой фракции пород во всех пробах установлены диапазоны процентного содержания относительно этой шкалы (рис. 1).

Оказалось, во-первых, что минимальное процентное содержание в пределах шкалы имеют фракции: >0,5 (0–15%); 0,25–0,1 (1–6%); 0,01–0,005 мм (4–16%); во-вторых, существенное процентное содержание имеют фракции 0,05–0,01 (13–50%) и <0,005 мм (10–38%) и, в-третьих, наибольший разброс содержания отмечен для фракций 0,5–0,25 (1–36%) и 0,1–0,05 мм (1–41%).

На втором этапе систематизировали пробы на основе распределения по фракциям и провели сравнительный анализ выявленных закономерностей с классификациями Е.М. Сергеева и В.В. Охотина.

Результаты систематизации показали: а) каждая проба породы представлена практически всеми

Таблица 1

Гранулометрический состав пород первого от поверхности водоносного комплекса ОНГКМ, %

Номер пробы	Место отбора	Фракция, мм						
		>0,5	0,5–0,25	0,25–0,1	0,1–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	<0,005
2	УКПГ-1, скв. 1000	0	2	1	13	50	12	21
35	Р. Черная, верховье	1	4	2	12	42	13	26
5	УКПГ-2, скв. 102	0	2	1	9	42	12	33
36	Р. Каргалка	2	21	5	23	16	9	24
23	ОГПЗ, скв. 30	3	3	1	13	31	13	36
20	ОГПЗ, скв. 2	14	6	3	28	26	10	14
11	ППЗ-2, скв. 2Б	4	36	6	18	19	6	11
4	УКПГ-12, скв. 12000	0	2	2	7	45	10	35
19	ОГПЗ, скв. 1002	2	3	2	21	28	12	32
18	Устье реки Сакмары	1	3	2	10	42	11	32
8	УКПГ-8, реки Донгуз	1	16	5	51	12	4	12
38	Р. Каргалка, верховье	1	8	3	31	28	10	18
24	ППЗ-1, скв. 3/2	10	28	4	12	12	8	26
15	Чернореченский водозабор	15	9	2	19	27	6	21
25	ППЗ-1, скв. Н 1/1	2	2	1	11	34	12	38
14	Р. Урал у Ивановского водозабора	1	1	1	27	28	10	32
17	ЕСР, труба сброса	7	4	3	16	30	12	28
39	Промсток У-120	1	2	2	41	21	3	30
10	Промсток УКПГ-7	10	12	3	19	21	10	26
21	ОГПЗ, скв. 12	13	15	3	20	31	8	10
6	УКПГ-6, скв. 39Д	1	2	2	25	35	12	23
16	Устье р. Черной	2	4	2	27	25	10	30
9	УКПГ-7, скв. 7000	8	8	3	5	37	16	23
29	ППЗ-1, скв. Г2/1	2	1	1	19	34	11	31
13	Ивановский водозабор	10	3	1	0	44	15	27
22	ОГПЗ, скв. 26	10	6	2	22	17	11	32
1	УКПГ-15, скв. 15009	0	1	1	13	38	12	34

фракциями; б) в каждой пробе каждая фракция имеет разное содержание; в) большее число проб приурочено к глинистым фракциям, меньшее — к песчаным; г) отсутствуют пробы с содержанием какой-либо фракции около 50%.

Указанные особенности позволили сделать вывод о невозможности однозначно использовать классификации Е.М. Сергеева и В.В. Охотина, а также другие классификации для уточнения литологического состава пород на территории ОНГКМ. Для перехода от гранулометрического состава к литологическому составу мы использовали комплексный подход, осно-

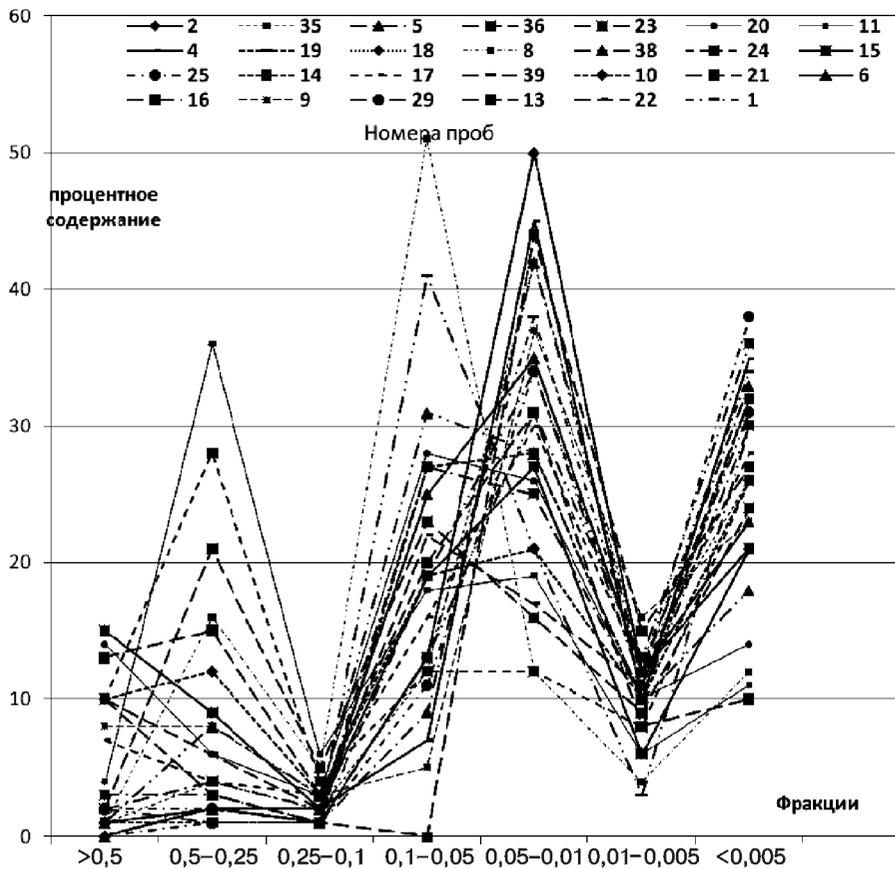


Рис. 1. График распределения проб пород по фракциям в пределах шкалы 50%-ной значимости

ванный на принципе преобладающего содержания одной или нескольких фракций.

На третьем этапе на основе такого подхода разработаны дополнения к классификациям Е.М. Сергеева и В.В. Охотина с учетом особенностей granulометрического состава пород на территории ОНГКМ. Первоначально было определено суммарное содержание фракций от $>0,5$ до $0,1-0,05$ мм (песчаных, по В.М. Сергееву) и суммарное содержание фракций от $0,05-0,1$ до $<0,005$ мм (глинистых, по В.В. Охотину).

По критерию преобладания фракций выделены пробы, представленные песчаными (пробы № 22, 24, 36, 39, 8, 20, 11, 21) и глинистыми фракциями (все остальные) (табл. 2).

Далее в пределах групп песчаных и глинистых пород выделяли подгруппы, соответствующие песчаным и глинистым разностям. В качестве критерия разграничения групп на подгруппы сохранялся принцип преобладающего содержания песчаных и глинистых фракций при стремлении преобладающего числа к 50%. В итоге для получения «преобладающих» содержаний оказалось необходимым сгруппировать песчаные фракции в две подгруппы: $>0,5$ и $0,5-0,25$ мм и $0,25-0,1$ и $0,1-0,05$ мм. Первая подгруппа близка к среднезернистым пескам, вторая — к тонкозернистым пескам по классификации Е.М. Сергеева (табл. 3). Глинистые фракции исходя из принятого

критерия образовали подгруппы суглинков (фракция $0,05-0,01$ мм) и глин пылеватых тяжелых (фракции $0,01-0,005$ и $<0,005$ мм).

В итоге получена классификационная схема пород первого от поверхности водоносного комплекса на территории ОНГКМ (табл. 3), в соответствии с которой эти породы составляют классы песков и глин. Класс песков представлен подклассами среднезернистых и тонкозернистых песков, класс глин — подклассами суглинков и собственно глин пылеватых тяжелых. Большая часть проб относится к классу глин; породы класса песков распространены ограниченно (табл. 3).

Состав и свойства газообразных сорбированных углеводородов, используемые в целях обоснования их распространения в природных и техногенных условиях. Газообразные углеводороды в природных средах присутствуют в свободной, растворенной, сорбированной и капиллярно-конденсированной формах. Свободные и растворенные газы в породах приурочены к макропорам и трещинам; капиллярно-конденсированные — к микропорам и микротрещинам; сорбированные углеводороды, рассматриваемые нами, приурочены к поверхностному слою породы.

Газообразные углеводороды представлены метаном (CH_4) и его предельными гомологами ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$): этаном (C_2H_6), пропаном (C_3H_8), бутаном нормальным (nC_4H_{10}) и изобутаном (iC_4H_{10}), пентаном нормальным (nC_5H_{12}), изопентаном (iC_5H_{12}), а также непредельными гомологами: этиленом (C_2H_4), пропиленом, (C_3H_6), бутиленом (C_4H_8).

В геохимическом отношении газообразные сорбированные углеводороды, как все углеводородные молекулы, геохимически инертны.

Способность взаимодействовать с другими средами углеводороды приобретают благодаря полярности, возникающей в части молекул за счет ориентационного (появление энергии при вращательном движении молекул), индукционного (приобретение молекулой полярного состояния под воздействием дипольного компонента), дисперсионного (возникновение диполей в углеводородной молекуле под воздействием светового излучения) и других явлений.

Наиболее существенные процессы преобразования углеводородов, в том числе газообразных, представлены окислением ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), в глубоких частях атмосферы возможно окисление углеводородов связанным кислородом, например, $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CH}_4 = \text{CO}_2 + 8\text{FeO} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 +$

Таблица 2

Соотношение суммарных процентных содержаний песчаных фракций, по Е.М. Сергееву, и глинистых фракций, по В.В. Охотину

Номер пробы	Адрес	Фракции					
		суммарное содержание песчаных фракций*	суммарное содержание среднезернистых песков	суммарное содержание тонкозернистых песков	суммарное содержание глинистых фракций*	фракция песчаников и тяжелых суглинков	фракция песчаников и тяжелых глин
		>0,05 мм	>0,5; 0,5–0,25 мм	0,25–0,1; 0,1–0,05 мм	<0,05 мм	0,05–0,01 мм	0,01–0,005; <0,005 мм
2	УКПГ-1, скв. 1000	16	2	14	83	50	33
35	Р. Черная, верховье	19	5	14	81	42	39
5	УКПГ-2, скв. 102	12	2	10	87	42	45
36	Р. Каргалка	51	23	28	49	16	33
23	ОГПЗ, скв. 30	20	6	14	80	31	49
20	ОГПЗ, скв. 2	50	20	30	50	26	24
11	ППЗ-2, скв. 2Б	64	40	24	36	19	17
4	УКПГ-12, скв. 12000	11	2	9	90	45	45
19	ОГПЗ, скв. 1002	28	5	23	72	28	44
18	Устье р. Сакмары	16	4	12	85	42	43
8	УКПГ-8, р. Донгуз	73	17	56	28	12	16
38	Р. Каргалка, верховье	43	9	34	56	28	28
24	ППЗ-1, скв. 3/2	54	38	16	46	12	34
15	Чернореченский водозабор	45	24	21	54	27	27
25	ППЗ-1, скв. Н 1/1	16	4	12	84	34	50
14	Р. Урал у Ивановского водозабора	30	2	28	70	28	42
17	ЕСР, труба сброса	30	11	19	70	30	40
39	Промсток У-120	46	3	43	54	21	33
10	Промсток с УКПГ-7	44	22	22	57	21	36
21	ОГПЗ, скв. 12	51	28	23	49	31	18
6	УКПГ-6, скв. 39Д	30	3	27	70	35	35
16	Устье р. Черной	35	6	29	65	25	40
9	УКПГ-7, скв. 7000	24	16	8	76	37	39
29	ППЗ-1, скв. Г 2/1	23	3	20	76	34	42
13	Ивановский водозабор	14	13	1	86	44	42
22	ОГПЗ, скв. 26	40	16	24	60	17	43
1	УКПГ-15, скв. 15009	15	1	14	84	38	46

Примечание. *Фракции, принятые за основные в классификации первого от поверхности водоносного комплекса на территории ОНГКМ по литологическому составу, полужирным — показатели содержания фракций, на основании которых составлялась классификация первого от поверхности водоносного комплекса на территории ОНГКМ по литологическому составу.

Таблица 3

Классификационная схема первого от поверхности водоносного комплекса на территории ОНГКМ по литологическому составу

Литологический состав		Фракции, мм	Общий вес, %	Номер пробы	Условное сокращение
Пески	среднезернистые	> 0,5; 0,5–0,25	216	11, 21, 24	п.с.
	тонкозернистые	0,25–0,1; 0,1–0,05	576	8, 20, 22, 36, 39	п.т.
Глины	суглинки	0,05–0,01	875	2, 4, 6, 9, 13, 15, 18, 35, 38	с.
	глины пылеватые, тяжелые	0,01–0,005; <0,005	892	1, 5, 10, 14, 16, 17, 19, 23, 25, 29	г.п.т.

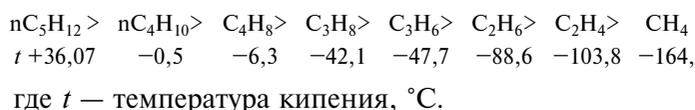
$\text{CH}_4 = \text{CO}_2 + \text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O}$; растворением (растворимость газообразных углеводородов примерно равна 40–60 мг/л); распадом молекул углеводородов (при высокой температуре с участием кислорода и образованием оксида углерода и водорода: $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$; под воздействием углекислого газа: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$; под воздействием водяного пара — $2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CO} + 10\text{H}_2$); комплексообразованием (с формированием металлоорганических соединений с повышенной растворимостью); замещением водорода другими компонентами для предельных углеводородов; присоединением других компонентов для непредельных углеводородов, а также адсорбцией и ионным обменом.

Процесс адсорбции широко распространен в литогидросфере, контролируется геохимическими свойствами (зарядом, ионным весом, ионным радиусом) сорбируемых компонентов, их концентрацией в водах и породах и сорбционной емкостью пород [Трофимов и др., 2005].

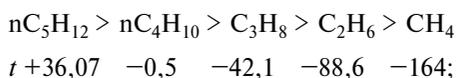
На интенсивность адсорбции в системе подземная вода–порода влияет удельная (приходящаяся на 1 г) поверхность породы. Породы с наибольшей удельной поверхностью — глины, в них она может достигать 1000 м²/г. Емкостные свойства глин зависят от минералогического состава. Так, удельная поверхность и сорбционная емкость глин (см²/г и мг·экв/100 г соответственно) следующие: у монтмориллонитовых глин 600–800 и 100–150; у гидрослюдистых *n* 100 и 10–150; у каолиновых 40–50 и 3–15. Помимо глин повышенными емкостными свойствами отличаются доломиты, доломитизированные известняки, мергели.

Сорбционная способность углеводородных газов прямо пропорциональна температуре кипения, удлинению цепи атомов углерода, увеличению молекулярной массы и диаметра молекул углеводородов. Зависимость сорбционных свойств углеводородных газов от молекулярной массы и диаметра молекул определяется тем, что поверхностный слой породы менее прочный по сравнению с кристаллической структурой минералов, это способствует распределению в нем крупных и тяжелых молекул, причем чем дисперснее порода, тем существеннее это распределение.

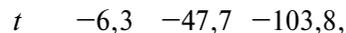
Сорбированные УВ по убыванию сорбционной способности, определяемой их геохимическими свойствами, образуют ряд:



Метан в рассматриваемом ряду занимает последнее место. Предельные углеводороды по сравнению с непредельными (с тем же числом углеродных атомов) углеводородами характеризуются большей сорбционной способностью:



непредельные УВ: $\text{C}_4\text{H}_8 > \text{C}_3\text{H}_6 > \text{C}_2\text{H}_4$



т.е. у предельных углеводородов она больше, чем у непредельных, с тем же числом углеродных атомов [Дедиков и др., 2000].

Сорбированные газообразные УВ широко распространены в природных и техногенных средах. В природных средах содержание метана в атмосферном воздухе составляет до $1,2 \cdot 10^{-4}$ об.%, в почвенном газе — $\approx 0,03 \cdot 10^{-4}$ об.%, в поверхностных водах — $35 \cdot 10^{-3}$ см³/л, в осадочных породах — до $500 \cdot 10^{-4}$ об.%.

В техногенных условиях наиболее высокие значения содержания сорбированных газообразных углеводородов наблюдаются в районах с повышенной нефтегазоносностью.

Оценка влияния техногенных нагрузок на природные среды осуществлялась посредством обнаружения происходящих в них изменений, отражающих формирование гидрогеохимического состояния, не свойственного природным условиям.

Обоснование показателей формирования гидрогеохимических сред. Главными показателями природной обстановки в нефтегазовых районах являются углеводороды, они же характеризуют техногенные условия. В природных и техногенных средах одни и те же углеводородные компоненты имеют различные концентрации и распределение, что можно использовать для разделения сред по генетическому признаку.

В связи с большим разнообразием состава углеводородных компонентов нефтегазовых залежей для исследования генезиса сред из их числа выделяются несколько наиболее информативных компонентов. К таким компонентам относятся: C_4H_8 — показатель природного формирования сред, а также CH_4 , C_3H_6 — показатели техногенного формирования для промысловых районов и районов переработки сырья соответственно. В качестве обобщающего показателя используется общее суммарное содержание углеводородов ($\Sigma\text{УВ}$). Их газообразная форма способствует широкому площадному распространению, что повышает достоверность исследований.

Указанные углеводороды активно участвуют в сорбционных процессах, протекающих в пределах зоны аэрации, в которую они поступают со стоками и загрязненными атмосферными осадками. Лабораторное определение сорбированных углеводородов экономично, ошибки анализа — в допустимых пределах, что позволяет интерпретировать результаты анализа с большой точностью; сорбированные углеводороды присутствуют не только в породах, но и в водных растворах. Все это дает возможность использовать в исследованиях газообразные углеводороды в сорбированной форме.

В исследуемой миграционной системе сток — атмосферные осадки — порода распределение газообразных сорбированных углеводородов рассматривается

для породы (как более контрастное по сравнению с водными растворами). Распределение сорбированных газообразных углеводородов в стоках и атмосферных осадках миграционной системы устанавливается по характеру изменений в породе на том основании, что изменения в одном из объектов миграционной системы количественно равны изменениям в другом объекте, но противоположны им по знаку.

Изменения состава стоков и атмосферных осадков в зоне аэрации учитываются при оценке формирования подземных вод посредством решения задачи смешения.

Влияние техногенных нагрузок на природную среду территории ОНГКМ выявляли поэтапно. На первом этапе устанавливали *природные фоновые характеристики* углеводородных компонентов, взятых за основу исследований.

Для отнесения конкретной среды к группе сред, формирующихся в природных (или близких к природным) условиях, выявлены следующие критерии:

1) преобладание содержания C_4H_8 (компонент естественного формирования) над C_3H_6 и CH_4 (техногенное формирование); 2) соответствие распределения исследуемых компонентов ($C_4H_8 > C_3H_6 > CH_4$) стандартному термодинамическому ряду сорбции; 3) минимальные значения концентрации C_4H_8 , C_3H_6 , CH_4 и содержание ΣUV в породах; 4) близость значений ΣUV в пробах пород, относимых на территории ОНГКМ к природным, к значениям ΣUV в пробах пород природного фона на других нефтегазовых месторождениях Прикаспийского региона; 5) приуроченность мест отбора проб пород, относимых к природному фону, к периферийным участкам техногенных объектов.

Породы, соответствующие вышеуказанным критериям, приурочены к пробам 20, 22, 24, 25, 36, занимающим верхнюю часть ряда сорбированных газообразных углеводородов, ранжированного по увеличению ΣUV (табл. 4).

Количественно они характеризуются следующим образом: ΣUV в диапазоне $84 \div 125 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{кг}$ и ме-

Таблица 4

Содержание общей суммы всех компонентов углеводородов (ΣUV), а также CH_4 , C_3H_6 , C_4H_8 в породах первого от поверхности водоносного комплекса ОНГКМ

Лито-логия*	Техногенные объекты**	Номер пробы	$n \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{кг}$ в % от общей ΣUV						Общая ΣUV , $n \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{кг}$	$\Sigma CH_4, C_3H_6, C_4H_8$		Соотношение между компонентами
			CH_4		C_3H_6		C_4H_8			$n \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{кг}$	% от общей ΣUV	
ПТ	Пер.	20	8	9,5	12	14,3	29	34,5	84	49	58,3	$C_4H_8 > C_3H_6 > CH_4$
ПТ	Прир.	22	12	12,9	16	17,3	20	21,6	92,6	48	51,8	$C_4H_8 > C_3H_6 > CH_4$
ПТ	Пер.	36	19	18,3	8	7,7	20	19,2	104,1	47	45,2	$C_4H_8 > CH_4 > C_3H_6$
ГПТ	Вс.	25	8	7,2	12	10,9	33	30	110,1	53	48,1	$C_4H_8 > C_3H_6 > CH_4$
ПС	Пром.	11	27	21,6	12	9,6	18	14,4	125,1	57	45,6	$CH_4 > C_4H_8 > C_3H_6$
ПС	Вс.	24	19	15,1	12	9,6	29	23,1	125,4	60	47,8	$C_4H_8 > CH_4 > C_3H_6$
С	Пер.	15	23	15,5	32	21,6	24	16,2	148,2	79	53,3	$C_3H_6 > C_4H_8 \approx CH_4$
ГПТ	Пер.	23	35	21,3	16	9,8	37	22,5	164,1	88	53,6	$C_4H_8 > CH_4 > C_3H_6$
С	Пром.	4	35	20,8	28	16,7	29	17,3	168	92	54,8	$CH_4 > C_4H_8 \approx C_3H_6$
ПТ	Пер.	39	27	15,1	24	13,4	57	31,9	178,5	108	60,4	$C_4H_8 > CH_4 > C_3H_6$
С	Пром.	6	27	15	24	13,3	41	22,8	179,8	92	51,1	$C_4H_8 > CH_4 > C_3H_6$
С	Вс.	13	19	10,2	73	39,2	16	8,6	186,2	108	58	$C_3H_6 > CH_4 > C_4H_8$
ГПТ	Пер.	16	31	15,5	40	20,1	37	18,5	199,5	108	54,1	$C_3H_6 > C_4H_8 > CH_4$
ПТ	Пром.	8	69	33,3	24	11,6	37	17,8	207,3	130	62,7	$CH_4 > C_4H_8 > C_3H_6$
ГПТ	Вс.	29	31	14,4	32	14,9	45	20,9	215,1	108	50,2	$C_4H_8 > C_3H_6 \approx CH_4$
С	Пер.	18	54	22,2	36	14,8	53	21,8	242,9	143	58,8	$CH_4 \approx C_4H_8 > C_3H_6$
С	Прир.	35	61	23,6	28	10,8	33	12,8	258,4	122	47,2	$CH_4 > C_4H_8 > C_3H_6$
ГПТ	Прир.	40	84	28,7	36	12,3	57	19,5	293	177	60,5	$CH_4 > C_4H_8 > C_3H_6$
ГПТ	Прир.	14	23	7,7	73	24,6	110	37	297,2	206	69,3	$C_4H_8 > C_3H_6 > CH_4$
С	Пром.	9	69	23,2	48	16,2	53	17,8	297,2	170	57,2	$CH_4 > C_4H_8 > C_3H_6$
С	Вс.	38	69	22,7	48	15,8	57	18,8	303,9	174	57,3	$CH_4 > C_4H_8 > C_3H_6$
ПС	Пер.	21	23	7	113	34,6	65	19,9	326,6	201	61,5	$C_3H_6 > C_4H_8 > CH_4$
ГПТ	Пер.	19	69	18,2	109	28,8	49	12,9	378,4	227	59,9	$C_3H_6 > CH_4 > C_4H_8$
ГПТ	Пром.	5	54	13,6	101	25,4	126	31,8	396,5	281	70,8	$C_4H_8 > C_3H_6 > CH_4$
С	Пром.	2	77	17,8	101	23,4	126	29,1	432,3	304	70,3	$C_4H_8 > C_3H_6 > CH_4$
ГПТ	Пром.	1	69	13	161	30,3	73	13,7	530,6	303	57	$C_3H_6 > C_4H_8 > CH_4$
ГПТ	Вс.	17	161	12,5	657	51	241	18,7	1287,8	1059	82,2	$C_3H_6 > C_4H_8 > CH_4$

* Литология: ПС — пески среднезернистые, ПТ — пески тонкозернистые, С — суглинки, ГПТ (Г) — глины пылеватые тяжелые; ** техногенные объекты: Пром. — промышленные, Пер. — переработки, Вс. — вспомогательные, Прир. — природные.

нее; C_4H_8 — $<18 \div 33 \cdot 10^{-4}$; C_3H_6 — $<8 \div 16 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{кг}$; CH_4 — $<8 \div 27 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{кг}$. По средним данным: $\Sigma УВ$ составляет 90, C_4H_8 — 25, C_3H_6 — 12, CH_4 — $14 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{кг}$ (табл. 4).

На втором этапе выявляли *показатели техногенного формирования гидрогеохимической среды и закономерности их распределения на территории ОНГКМ*.

Для этого был составлен график (рис. 2), по оси ординат которого откладывали содержание углеводородов в породах, на ось абсцисс — сведения о породах (номер проб, литологический состав породы). Пробы пород расположены в соответствии с их положением в ряду, ранжированном по возрастанию $\Sigma УВ$ (табл. 5).

Кривая распределения $\Sigma УВ$ отражает закономерности, свойственные породам с естественным и техногенным формированием углеводородов, а также взаимосвязь углеводородного и литологического состава пород. Выделены отрезки кривой со следующими диапазонами величин $\Sigma УВ$: до 125; 125–215; 215–300; ~ 300 ; $>300 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{кг}$, характеризующиеся своеобразием распределения $\Sigma УВ$ и особенностями литологического состава пород.

Первый отрезок с минимальными (принятыми за природный фон) величинами $\Sigma УВ$ приурочен главным образом к пескам; второй — с равномерно возрастающими значениями $\Sigma УВ$ приурочен преимущественно к суглинкам; третий — с существенно возрастающими значениями $\Sigma УВ$ приурочен к суглинисто-глинистым разностям; четвертый — с очень слабо изменяющи-

мися значениями $\Sigma УВ$ — к суглинкам; пятый — с резко возрастающими значениями $\Sigma УВ$ приурочен, как правило, к глинам.

Кривая суммарного содержания C_4H_8 , C_3H_6 , CH_4 в общих чертах повторяет конфигурацию кривой $\Sigma УВ$, но в деталях более сложная (рис. 2). В породах в пределах ранжированного ряда по $\Sigma УВ$ кривые распределения отдельных углеводородных компонентов еще сложнее (рис. 2). Их распределение носит пилообразный характер, изменчивый по знаку.

Кривая распределения $\Sigma УВ$ позволяет установить соотношение между техногенными нагрузками и литологическим составом пород с позиции их влияния на формирование углеводородного состава в техногенных условиях. Выявлено, что стоки в качестве основного источника формирования концентрации углеводородов воздействуют на распределение углеводородов в породах сильнее, чем литологический состав пород. Это подтверждается большими величинами $\Sigma УВ$ в песках и суглинках по сравнению с глинами. Например, $\Sigma УВ$ в пробе 8 (песок) больше, чем в пробах 23 и 16 (глины); в пробе 21 (песок) больше, чем в пробах 14, 40 (глины); в пробах 18, 35 (суглинок) больше, чем в пробах 16, 8, 20 (глины) и др. (табл. 4).

К значимым критериям формирования среды в техногенных условиях отнесены:

1) аномально высокое по отношению к природному фоновому содержание сорбированных углеводородов и $\Sigma УВ$ в породах, это наблюдается в породах всех исследованных проб за исключением проб природного фона (табл. 6);

2) существенная неоднородность распределения углеводородных компонентов в породах, выражающаяся: а) в приуроченности одного и того же углеводородного компонента к различным литологическим разностям пород (пробы 21, 23, 16) или разных компонентов к одной литологической разности пород (пробы 13, 38); б) в распределении в породах углеводородных компонентов, не соответствующих стандартному ряду сорбции (табл. 4, 5).

Главные причины неоднородности заключаются: а) в значительных значениях концентрации углеводородных компонентов и $\Sigma УВ$ в стоках, являющихся основным их источником для пород в техногенных условиях; б) в различном литологическом составе породе, обуславливающим их разную сорбционную способность;

3) превышение содержания в породах компонентов C_3H_6 и CH_4

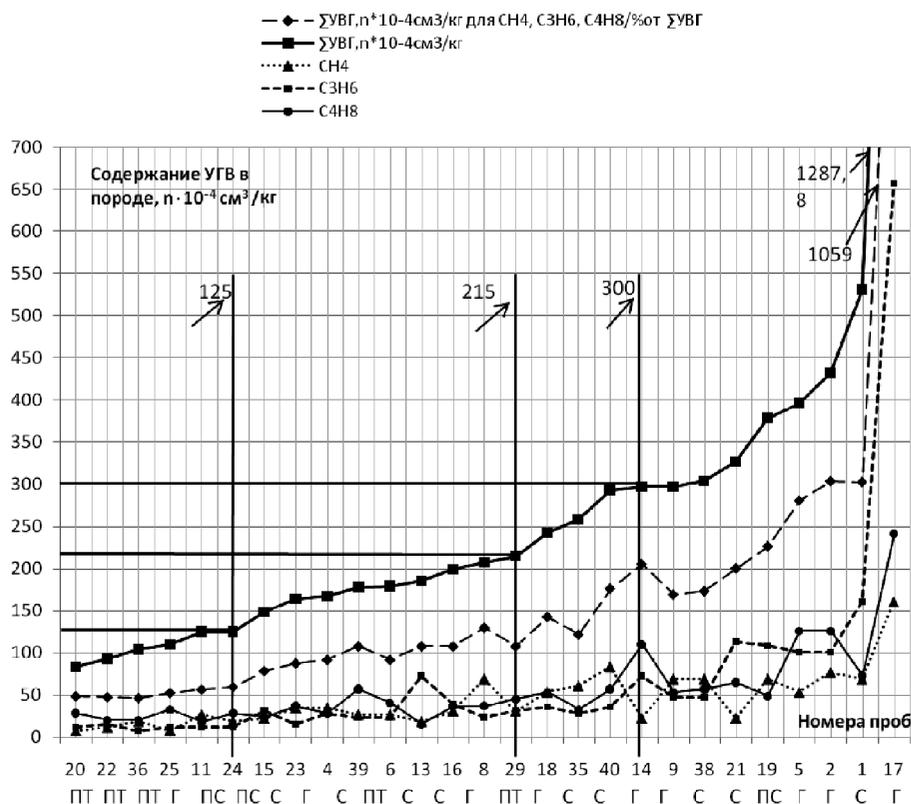


Рис. 2. Распределение $\Sigma УВ$, CH_4 , C_3H_6 , C_4H_8 в породах различных литологических разностей на территории ОНГКМ

Таблица 5

Содержание газообразных сорбированных углеводородов ($n \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{кг}$) в пределах техногенных объектов в породах различного литологического состава

Техно- генные объекты	Пески среднезернистые				Пески тонкозернистые				Суглинки				Глины пылеватые тяжелые							
	номер пробы	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	ΣУВ	номер пробы	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	ΣУВ	номер пробы	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	ΣУВ	номер пробы	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	ΣУВ
Промыс- ловые	8	69	24	37	207,3						4	35	28	29	168					
											6	27	24	41	179,8	5	54	101	126	396,5
											9	69	48	53	297,2	1	69	161	73	530,6
											2	77	101	126	432,2	ср.	61	131	100	463
											ср.*	52	50	62	269					
Перера- ботки	21	23	113	65	326,6	20	8	12	29	84	15	23	32	24	148,2	23	15	16	37	164,1
						36	19	8	20	104	23	35	16	37	164,1	16	31	40	37	199,5
						39	27	24	57	179	18	54	36	53	249,9	19	69	100	49	378,4
						ср.	11,3	14,7	35,3	122	ср.	37	28	38	187	ср.	38	52	41	248
Вспомо- гатель- ные	24	19	12	29	125,4						13	19	73	16	>186,2	25	8	12	33	110,1
											38	69	48	57	303,9	29	31	32	45	215,1
											ср.	44	60	36	245	17	161	657	241	1287,8
																ср.	70	230	106	538
При- родные фоновые	ср.	14	12	25	90	ср.	14	12	25	90	ср.	14	12	25	90	ср.	12	14	25	90
																**				162

* ср. — среднее значение для всех проб данной группы пород; ** среднее значение для всех проб, исключая пробу 17.

Таблица 6

Величины превышения ($n \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{кг}$) наблюдаемых значений концентрации УВ над их природными фоновыми концентрациями

Показатель		Пески среднезернистые				Пески тонкозернистые				Суглинки				Глины пылеватые тяжелые				
		CH ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	ΣУВ	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	ΣУВ	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	ΣУВ	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	ΣУВ	
Концентра- ция	Природная фоновая кон- центрация	14	12	25	90	14	12	25	90	14	12	25	90	14	12	25	90	
Средняя наблюдаемая	Техно- генные объ- екты	промысловые	69	24	37	207					52	50	62	269	61	131	100	463
		переработки	23	113	65	327	11	15	35	122	37	28	38	187	38	52	41	248
		вспомогательные	19	12	29	125					44	60	36	245	70	230	106	538
Величина загрязнения		промысловые	55	12	12	117					38	38	37	179	47	119	75	373
		переработки	9	101	40	237	3	3	10	32	23	16	13	97	24	40	16	158
		вспомогательные	5	0	435						30	48	11	155	56	218	81	448

над C₄H₈ (большая часть проб). На техногенную причину такого соотношения компонентов указывают высокие значения концентрации метана (CH₄), который обладает самой низкой сорбционной способностью среди газообразных углеводородов (пробы 2, 5, 4, табл. 5);

4) незначительность превышения концентрации C₄H₈ над C₃H₆ и CH₄ в пробах пород, относимых к сформировавшимся в техногенных условиях по сравнению с породами природного фона (пробы 23, 39, 6, 29, и др.).

Выводы. 1. Целесообразно использовать сорбированные газообразные углеводороды в качестве инди-

каторов техногенного вмешательства в формирование природных сред.

2. Разработан методический прием и на его основе для ОНГКМ установлены характеристики газообразных сорбированных углеводородов, содержащихся в породах.

3. Выявлены показатели техногенного формирования состава газообразных сорбированных углеводородов в породах ОНГКМ для районов распространения промысловых объектов и объектов переработки сырья.

4. На основании сравнения современного состояния распределения газообразных сорбированных УВ

в породах с природным фоновым содержанием получены величины загрязнения пород УВ (табл. 6).

5. На основе гранулометрического анализа и существующих классификаций установлен литологический состав пород ОНГКМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Дедиков Е.В., Питьева К.Е., Ануфрикова Е.В. Теоретическое обоснование использования адсорбированных газообразных углеводородов в качестве индикаторов техногенной нарушенности природных сред на примере территории Оренбургского нефтегазового месторождения. М.: ИРЦ Газпром, 2000.

Кузьминых Т.А., Питьева К.Е., Дедиков Е.В. Оптимизация эколого-гидрогеологического мониторинга природно-

6. Полученная характеристика адсорбционного процесса позволяет сделать вывод о существенной геохимической защищенности подземных вод от загрязнения.

техногенных сред субтропиков Причерноморья. М.: ИРЦ Газпром, 2001.

Питьева К.Е. Гидрогеохимия. 2-е изд. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988.

Трофимов В.Т., Королев В.А., Вознесенский В.А. и др. Грунтоведение. 6-е изд., переработ. и доп. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005.

Поступила в редакцию
20.06.2009