

В.М. ШВЕЦ

**ОРГАНИЧЕСКИЕ  
ВЕЩЕСТВА  
ПОДЗЕМНЫХ  
ВОД**



МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
Всесоюзный научно-исследовательский институт  
гидрогеологии и инженерной геологии (ВСЕГИНГЕО)

---

В. М. ШВЕЦ

ОРГАНИЧЕСКИЕ  
ВЕЩЕСТВА  
ПОДЗЕМНЫХ  
ВОД

Под редакцией А. И. Германова

669



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»  
Москва • 1973



**Швец В. М.** Органические вещества подземных вод. М., «Недра», 1973. 192 с. (М-во геологии СССР. Всесоюз. научн.-исслед. ин-т гидрогеол. и инж. геол.).

В книге приводятся новые данные о содержании, качественном составе и закономерностях распределения органических веществ в подземных водах. Показана взаимозависимость между органическими веществами подземных вод и других природных объектов — почв, горных пород, нефтей и др. Большое внимание уделено органическим веществам подземных вод нефтегазовых месторождений. Рассмотрены основные факторы и условия, определяющие формирование органических веществ подземных вод.

Таблиц 74, иллюстраций 31, список литературы — 236 назв.

## ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие науки в век научно-технической революции привело к рождению ряда новых научных направлений. В геологии к ним по праву можно отнести органическую гидрогеохимию, изучающую содержание, состав, превращения и закономерности распределения органических веществ в подземных водах.

В настоящее время решение многих теоретических и практических проблем геологии уже не может быть эффективным без учета органической составляющей подземных вод. Такими проблемами являются образование нефти, формирование месторождений нефти и газа и гидрогеохимические их поиски; миграция и концентрация химических элементов в подземных водах, образование рудных месторождений и промышленных вод; бальнеологическое значение минеральных вод; питьевое и техническое использование пресных подземных вод и др.

В начале 50-х годов на страницах журнала «Нефтяное хозяйство» развернулась острая дискуссия о происхождении нефти. Большинство участников дискуссии являлись сторонниками органического происхождения нефти, однако среди них не было единства по многим частным вопросам нефтеобразования. Именно в это время (в 1953 г.) М. Е. Альтовский выдвинул новую гипотезу образования нефти, названную им «гидрогеологической». Рассмотрение основных положений гипотезы нефтематеринских свит привело М. Е. Альтовского к выводу о том, что эта гипотеза «имеет под собой столь шаткие основания», что следует «пойти иными путями и по-иному решать основные вопросы образования нефти, относящиеся к месту накопления исходных органических веществ и к месту их преобразования в нефть» [3, с. 52].

Он считал, что в процессах нефте- и газообразования важное место имеет путь миграции и превращений органических веществ в природе, связанный с атмосферой, почвой и подземными водами [7].

Именно поэтому с 1953 г. во ВСЕГИНГЕО по инициативе и под руководством М. Е. Альтовского были начаты исследования по проблеме «Геохимия органических веществ подземных вод».

Применение специально разработанных методов изучения количественного и качественного состава органических веществ подземных вод при проведении региональных исследований впервые позволило получить новые данные, касающиеся содержания, форм нахождения, группового и индивидуального состава водорастворенных органических веществ. Эти данные в какой-то мере могут служить подтверждением «гидрогеологической» гипотезы нефтеобразования М. Е. Альтовского. Они способствовали развитию представлений о миграции нефти в водорастворенном состоянии, поддерживаемых в настоящее время многими советскими и зарубежными геологами-нефтяниками. Однако проведенные исследования, в том числе физико-химическое моделирование, показали, что формирование органической составляющей подземных вод связано не только с привнесением ее с земной поверхности инфильтрационными водами, как считал М. Е. Альтовский, но и с переходом рассеянного органического вещества водовмещающих пород в подземные воды. Но несмотря на это, идеи М. Е. Альтовского о большой роли органических веществ в образовании нефти и формировании ее залежей оказались весьма плодотворными и способствовали дальнейшему развитию органической теории происхождения нефти.

Помимо того, изучение геохимии органических веществ подземных вод в последние 15 лет привело к качественно новому подходу к разработке гидрогеохимических показателей нефтегазонасыщенности, в связи с чем они получили большую информативность и достоверность [4, 5, 8, 20, 23, 86, 134, 139, 210, 212, 218, 220].

В. И. Вернадскому одному из первых принадлежит мысль о значительной роли органического вещества в геохимии многих химических элементов. Если раньше исследования в этом направлении проводились лишь с учетом органического вещества твердых природных объектов — пород, почв, торфа, углей [116], то именно в последние годы началось интенсивное изучение роли водорастворенных органических веществ в миграции и концентрации железа, кремния, меди, цинка, свинца молибдена, урана, золота, ниобия, йода, бора, брома и других элементов [34, 44, 64, 65, 130, 135].

Так, например, исследования по изучению связи между йодом и водорастворенным органическим веществом, проведенные в Азово-Кубанском артезианском бассейне, привели к интересным геохимическим выводам [87, 135]. Экспериментально установлено, что в подземных водах имеются йод-органические соединения, в которых йод с углеродом связан ковалентно, и комплексные органические соединения, где эта связь осуществляется координационно, как связь между центральными атомами и лигандами.

Результаты экспериментальных и полевых региональных исследований, проанализированные с учетом литературных данных по геохимии йода, показали, что одним из основных источников для поступления его в подземные воды являются породы, обогащенные рассеянным органическим веществом. Важными факторами,

способствующими переходу йода из пород в подземную воду, является присутствие в водах мыл, органических растворителей (солей органических кислот, углеводов, спиртов, эфиров и др.) и веществ, обуславливающих образование органических комплексов йода.

С каждым годом все большее значение приобретает роль органических веществ в бальнеологической оценке минеральных вод. Сейчас лечебное действие той или иной минеральной воды уже не может быть определено только ее минеральным составом без учета органических компонентов. Например, минеральные воды типа «Нафтуса» изучаются уже много лет, однако и до настоящего времени причина их уникального лечебного действия недостаточно установлена. Ряд исследователей пытались объяснить специфические лечебные свойства этих вод присутствием различных органических веществ [36, 204 и др.], однако никто из них не предполагал наличия в этих водах низкомолекулярных соединений нефтяного характера. Лишь применение метода определения углерода летучих органических веществ, разработанного во ВСЕГИНГЕО, позволило установить, что его содержание в водах типа «Нафтуса» в несколько раз превышает содержание углерода нелетучих органических веществ [130].

Таким образом, краткое рассмотрение только нескольких проблем, связанных с геохимией водорастворенных органических веществ, показывает, насколько важно и перспективно развитие органической гидрогеохимии.

Настоящая работа посвящена изложению ряда вопросов, необходимых для разработки вышеназванных и других проблем геологии, гидрогеологии и геохимии. В ней отражены главным образом результаты исследований по изучению содержания, состава, региональных закономерностей распределения, путей и факторов миграции и концентрации органических веществ в подземных водах. Она построена на обобщении и анализе фактических материалов, полученных при региональных исследованиях ВСЕГИНГЕО в период 1954—1969 гг., которые проводились под научным руководством М. Е. Альтовского (до 1964 г.) и автора. Последний принимал непосредственное участие почти во всех полевых работах.

Органические вещества изучались в подземных водах 15 районов территории СССР и Народной Республики Болгарии\*. Региональные исследования проводились по единой методике, заключавшейся в том, что подземные воды изучались в горных обрамлениях артезианских бассейнов (современные области питания), на всех разбуренных положительных структурах внутри артезианских бассейнов (области транзита) и в современных областях разгрузки. Большое внимание было уделено подземным

---

\* В Народной Республике Болгарии работы проводились ВСЕГИНГЕО в сотрудничестве с б. Гл. Упр. геологии Народной Республики Болгарии [90].

водам нефтегазовых месторождений в связи с их специфическими особенностями, оказывающими исключительное влияние на формирование органической составляющей подземных вод. Наряду с определением органических веществ в водах, изучались их общий химический состав, некоторые микрокомпоненты, микрофлора, растворенные газы, окислительно-восстановительный потенциал и др.

Следует отметить, что в работе обобщены лишь фактические данные ВСЕГИНГЕО (и некоторых авторов, работающих по его методике), так как они получены в результате применения единой методики анализа, что является обязательным условием для сопоставления. Результаты исследований других организаций рассмотрены в гл. I.

Автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность всем бывшим и настоящим сотрудникам ВСЕГИНГЕО, в той или иной степени принимавшим участие в полевых, химико-аналитических и камеральных работах по исследованию органических веществ в подземных водах и в первую очередь Е. Л. Быковой, М. Я. Дудовой, С. С. Францкевич, Г. М. Левицкой, А. А. Смирновой, С. Г. Мелькановицкой и В. К. Кирюхину за участие в совместном решении ряда теоретических и практических задач органической гидрогеохимии.

Большую благодарность автор выражает Г. Н. Поповой, постоянной участнице камеральной обработки фактического материала, а также А. И. Германову, А. А. Карцеву и А. В. Щербакову за ценные замечания по работе.

Настоящая книга не лишена недостатков. Ее следует расценивать как одну из первых обобщающих работ по органическим веществам подземных вод, информация о которых пока ничтожно мала. Органическая гидрогеохимия делает только первые шаги. М. Е. Альтовский, которого по праву можно считать одним из ее основателей, сравнил начало работ в этой области с открытием золотой жилы, разработка которой внесет крупный вклад в советскую геологическую науку и практику.

## ГЛАВА I

### К ИСТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕОХИМИИ

История изучения органического вещества подземных вод связана в основном с двумя направлениями: 1) с оценкой качества пресных вод, используемых для водоснабжения, и 2) с исследованиями химического состава вод нефтяных месторождений [209].

О присутствии органических веществ в подземных водах известно с конца XVII — начала XVIII в., когда было начато изучение минеральных вод в связи с их бальнеологическими свойствами. Первое химическое исследование органического вещества подземных вод (по всей вероятности, грунтовых) было проведено Дж. Берцелиусом в 1833 г. [226]. В воде минерального источника Порла им были обнаружены соли креновой и апокреновой кислот. В составе креновой кислоты было определено 40% углерода, по 7% водорода и азота и 45% кислорода. Важно отметить, что первое исследование органических веществ природных вод началось с экстракционных методов, широко применяемых и в настоящее время.

В 70-х годах XIX в. в водах 150 артезианских скважин Англии были определены  $S_{орг.}$  и  $N_{орг.}$ . Содержание  $S_{орг.}$  в большинстве вод не превышало 1 мг/л, а  $N_{орг.}$  составляло 0,1—0,34 мг/л. Э. Рейхардт [56] в 1875 г. определил содержание органического вещества в водах «горных ключей» Германии, оказавшееся равным 5,3—16,0 мг/л. Очень интересные исследования по органическому веществу подземных вод, отобранных из нефтяных скважин, источников и грязевых вулканов, в 1874—1882 гг. провел профессор Ново-Александрийского института сельского хозяйства и лесоводства А. Л. Потылицын [148]. Наиболее детально он изучал воду из нефтяной скважины в Кудако (п-ов Тамань). Предварительные данные указывали на присутствие в этой воде щелочных солей жирных кислот. Взятая на анализ вода в объеме 300 см<sup>3</sup> подкислялась и перегонялась в струе водяного пара. При этом большая часть кислот переходила в отгон. Перегнанная жидкость имела

кислую реакцию и специфический запах, характерный для смеси масляной и каприловой кислот. Органические вещества, оставшиеся после отгона в концентрате, частично извлекались эфиром (смолы), а частично давали щелочи, ясно различимые в микроскоп (янтарный ангидрит?). А. Л. Потылицын считал, что по внешним признакам и по кристаллической форме баритовых и серебряных солей, которые были получены им, в растворе находятся соли муравьиной, уксусной, масляной, капроновой, каприловой, каприновой и, вероятно, высших кислот и янтарной [148]. Наличие этих кислот в воде А. Л. Потылицын объяснял окислением нефти под влиянием сернокислых солей и других кислородных соединений воды.

Примерно в эти же годы (конец XIX в.) были начаты массовые определения окисляемости (преимущественно по методу Кубеля и Тимана), альбуминоидного азота, нитратов, нитритов и аммиака с целью санитарной оценки пресных подземных вод, используемых для водоснабжения. П. Григорьев [68] сделал восемь анализов вод из мытищинского водопровода, «Сокольничьих ключей», артезианских скважин и колодцев г. Москвы. Он пришел к выводу, что вода из источников и скважин содержит органическое вещество исключительно растительного происхождения.

В 1874 г. в нефтях были найдены нафтенные («нефтяные») кислоты, которые вскоре начали изучать и в водах нефтяных месторождений. Так, Н. В. Соколов в 1912 г. (по появлению мути при подкислении воды) обнаружил в воде одной из скважин Грозненского нефтяного месторождения «нефтяную, именно ундеканафтенную кислоту» и определил ее формулу —  $C_{11}H_{20}O_2$ . К. В. Харичков [199] предложил количественный метод определения нафтенных кислот, который, однако, впоследствии не нашел широкого применения, и нафтенные кислоты продолжали определять качественно [160].

Первые данные о количественном содержании нафтенных кислот в подземных водах относятся к 30-м годам. Так, В. Рейснер [154] применил экстракцию нафтенных кислот из вод Бакинских месторождений петролейным эфиром. Полученные им данные показали, что содержание нафтенных кислот в водах колеблется от 13 мг/л (Сураханы) до 1170 мг/л (Бинагады). Судя по величине кислотных чисел, определяемых прямым титрованием спиртовой щелочью, нафтенные кислоты имели низкий молекулярный вес.

А. Б. Малятский и Л. Я. Марголис [118] предложили другой (колориметрический) метод количественного определения нафтенных кислот. Они провели опыты по растворению нафтенных кислот в дистиллированной воде с одновременными замерами pH раствора и построили кривую зависимости pH от количества нафтенных кислот в 1 л воды. И. Н. Буторин и З. П. Букс [37] установили, что содержание нафтенных кислот в водах Грозненских нефтяных месторождений зависит от качества нефти: макси-

мальное количество нафтеновых кислот (5 г/л) обнаружено в воде скважин, дающих беспарафиновую нефть, а минимальное (до 100—200 мг/л) — в воде скважин, дающих парафиновую нефть.

В. И. Вернадский [56] отмечал специфичность вод нефтяных месторождений в связи с наличием в них органических веществ и газов.

В 1900—1930 гг. наряду с изучением нафтеновых кислот в водах нефтяных месторождений продолжается накопление данных по окисляемости, цветности и азотистым соединениям в пресных артезианских и грунтовых водах. Некоторые немногочисленные данные по содержанию  $S_{орг.}$  и  $N_{орг.}$  в грунтовых водах были получены зарубежными исследователями. В частности, они приводятся в известной работе К. Кейльгака [100]: в грунтовых водах, приуроченных к породам различного геологического возраста, содержится от 0,14 до 12,0 мг/л  $S_{орг.}$  и от 0,06 до 9,40 мг/л  $N_{орг.}$

В. А. Приклонский [149] считал, что органические вещества грунтовых вод имеют разное происхождение: в водах болотистых и залесенных районов — растительное и отчасти животное происхождение, а в населенных местах частично является продуктом разложения различного рода отходов. И. Р. Хецров [200], обобщив данные по окисляемости вод более чем 600 скважин г. Москвы, подсчитал, что средняя окисляемость для вод нижнекаменноугольного горизонта равна 0,67 мг О/л (т. е. цифра, подтверждающая более ранние данные А. П. Иванова), среднекаменноугольного 1,2 мг О/л и верхнекаменноугольного 1,6 мг О/л. И. Р. Хецров установил, что ухудшение качества вод двух верхних горизонтов происходит из-за проникновения загрязненных грунтовых и речных вод через «окна» в юрских глинах.

В конце 30-х годов нафтеновые кислоты в водах нефтяных месторождений стали изучаться более широко. При этом применялись в основном три метода: объемный, весовой и непосредственного титрования щелочью [140]. Максимальные содержания нафтеновых и жирных кислот (до 10 г/л) были обнаружены в щелочных водах, находящихся в контуре нефтеносности [117]. По мере удаления от последнего содержание органических кислот заметно уменьшается. Присутствие органических кислот в водах нефтяных месторождений В. Т. Малышек объяснял взаимодействием нафтеновых кислот нефтей с гидрокарбонатами натрия воды, в результате чего образуются нафтеновые соли нафтеновых и жирных кислот, хорошо растворимые в воде.

В работах В. А. Сулина [183, 184] указывается, что содержание нафтеновых кислот в водах нефтяных месторождений колеблется в очень широких пределах: от весьма малых количеств (в хлоркальциевых водах) до нескольких миллиграмм-эквивалентов на литр (в щелочных водах). Например, содержание нафтеновых кислот в рассолах Второго Баку обычно менее 0,1 мг-экв/л, а в гидрокарбонатно-натриевых водах Кавказа достигает 2—

3 мг-экв/л. В. А. Сулин, как и В. Т. Малышек, источником обогащения вод нафтеновыми кислотами считает нефть.

Со второй половины 40-х годов круг определяемых компонентов растворенных органических веществ стал несколько расширяться. В. Н. Фроловская предложила извлекать из воды вещества, названные битумом, органическими растворителями (хлороформом и др.) и изучать их с помощью люминесцентного анализа [197]. В. Б. Порфирьев и др. [147] определили производные фенолов и нафтолов (арилоксипроизводные). Е. С. Бурксер и Н. Е. Федорова [36] установили в воде источников «Нафтуса» (Трускавец) летучие органические кислоты (0,0421 мг-экв/л) и маслянистые вещества (14 мг/л), извлекаемые эфиром. С. А. Шапиро [204] в этих же водах обнаружила фенолы или их производные (0,22—0,38 мг/л).

Б. А. Скопинцев [166] обобщил все накопленные к 1950 г. данные по окисляемости, цветности, БПК и содержанию азотистых соединений в пресных грунтовых и артезианских водах, используемых для питьевого и хозяйственного водоснабжения. Автор делит грунтовые воды СССР на две группы — северную и южную. Средняя окисляемость вод северной группы равна 2,2—4,3 мг О/л (колодезные воды) и 0,9—4,0 мг О/л (родниковые воды). Грунтовые воды южной группы менее богаты органическим веществом — окисляемость колодезных вод равна 2,1—3,3 мг О/л, родниковых 1,0—1,6 мг О/л. Средние значения окисляемости для вод скважин обычно не превышают 1,5 мг О/л при колебаниях от десятых долей до 4 мг О/л. Б. А. Скопинцев, приняв 4 мг/л за среднее значение содержания органического вещества в подземных водах, подсчитал его общее количество в водах земной коры и получил величину, равную приблизительно 1 млрд. т.

В 50-е годы изучение органических веществ в подземных водах активизируется. С 1953 г. исследования в этом направлении были начаты во ВСЕГИНГЕО под руководством М. Е. Альтовского, с 1956 г. — в Институте геологии и разработки горючих ископаемых (ИГИРГИ) под руководством Е. А. Барс. Во ВНИГНИ в эти годы их проводили М. И. Суббота и Н. Т. Шабарова.

Ф. Ф. Герман [63] отметил, что с увеличением глубины залегания вод в Западной Туркмении в них увеличивается содержание жирных кислот (при сохранении преобладания нафтеновых). Т. М. Дигурова изучала распространение органических кислот в водах Азербайджана. Проведенные ею опыты по растворению нефти в воде подтвердили высказанное ранее мнение о том, что жесткие хлор-кальциевые воды понижают растворимость нефтяных продуктов, а мягкие гидрокарбонатные, наоборот, увеличивают ее. Жидкие углеводороды в подземных водах Ильско-Холмского района обнаружил З. А. Табасаранский [186] люминесцентно-битуминологическим методом.

В 1954 г. Е. П. Муликовская предложила новый — турбиди-

метрический метод определения малых количеств нафтенных кислот в водах [151]. Позднее она [124] провела ряд экспериментов по изучению растворимости нафтенных кислот в водах различного химического состава и минерализации, которыми подтвердила указанные выше выводы В. А. Сулина, Т. М. Дигуровой и др. По данным Е. П. Муликовской, в водах высокой минерализации (250—300 г/л) хлор-кальциевого типа с незначительной щелочностью нафтенные кислоты практически отсутствовали (менее 0,1 мг/л), а в водах менее минерализованных (около 200 г/л) и с повышенной щелочностью содержание нафтенных кислот увеличивалось до 8 мг/л.

Т. Ф. Губина [69] для высокоминерализованных вод модифицировала объемно-аналитический метод И. Е. Орлова для определения нафтенных кислот. Она отметила также зависимость между содержанием в воде нафтенных кислот и величиной рН: при рН=2—5 нафтенные кислоты осаждаются из раствора, при рН=6,8—7,0 и выше они полностью находятся в растворе. Е. А. Барс и А. Н. Фихман [13] ввели в методику определения нафтенных кислот дополнение — нафтенные и гуминовые кислоты разделялись в зависимости от их поведения при обработке подкисленных вод хлороформом. Сотрудниками института ВНИГНИ в 50-е годы проводилось изучение растворенных битумов, азотистых веществ и органических кислот в водах нефтяных месторождений [129, 180—182, 202, 203]. Выделенные Н. Т. Шабаровой кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, каприновая и др.) содержатся в водах нефтяных месторождений в количестве от 116,2 до 4366,6 мг/л и имеют молекулярный вес от 46,15 до 314,63. Впоследствии высокие содержания летучих жирных кислот в подземных водах были подтверждены исследованиями ВСЕГИНГЕО.

Ряд методических разработок был выполнен в Центральном институте курортологии и физиотерапии [24].

Основными научными организациями, явившимися научно-методическими центрами СССР в области изучения органических веществ в подземных водах, с середины 50-х годов являются ВСЕГИНГЕО и ИГИРГИ. Учитывая, что настоящая работа целиком посвящена результатам исследований органических веществ в подземных водах, проведенных во ВСЕГИНГЕО, обзор этих исследований здесь не дается. В ИГИРГИ систематическое изучение растворенного органического вещества проводится с целью разработки нефтепоисковых показателей и выяснения роли подземных вод в формировании нефтяных залежей. В своей работе институт применяет специальную методику анализа органических веществ (рис. 1). Растворенное органическое вещество изучалось сотрудниками ИГИРГИ в Краснодарском крае, Волго-Уральской области, Западно-Сибирской низменности и других нефтегазоносных районах [12, 14—20, 23].



ниц до сотен миллиграммов на литр и зависит от состава вод, нефтей.

9. Фенолы, летучие с водяным паром, как и нафтеновые кислоты, в силу своей кислой природы накапливаются в щелочных водах, связанных с залежами легкой парафинистой нефти и газоконденсата. Содержание их достигает 11—14 мг/л.

10. Содержание бензола характерно для приконтурных вод нефтяных и газовых месторождений и достигает 16 мг/л. В этих же водах определены и максимальные количества пиридина — 19,3 мг/л.

Оценивая применяемые до начала 60-х годов методы анализа органических веществ в подземных водах и результаты их использования, Е. А. Барс отмечает, что методы исследования не позволяли получать детальную характеристику качественного состава растворенного органического вещества и идентифицировать индивидуальные компоненты или группы соединений, за исключением нафтеновых кислот и фенолов. «Большей частью исследователи оперировали суммарными показателями, такими, как органический углерод, органический азот, величины окисляемости различными окислителями, смолообразующие вещества и другие групповые компоненты битума с подразделением на кислые, нейтральные и т. п.» [20, с. 10].

Определенное влияние на изучение органических веществ в подземных водах оказало «Методическое руководство по гидрогеологии для оценки перспектив нефтегазоносности» [121], в котором сотрудниками ИГИРГИ и ВСЕГИНГЕО составлен обстоятельный раздел с описанием методов определения органических веществ в подземных водах.

В 60-е годы достаточно убедительно было показано нефтепоисковое значение водорастворенных органических веществ. В связи с этим в большинстве научно-исследовательских организаций нефтяного профиля приступили к изучению содержания, состава и особенностей распространения органических веществ в подземных водах нефтегазоносных районов. З. Я. Кравчинский [108] сделал попытку выяснить условия накопления нафтеновых кислот в водах красной толщи Челекена. Геологические институты Поволжья (КуйбышевНИИИП, Волгоградский НИИНГ, Нижне-Волжский НИИГГ) стали определять в водах  $S_{орг.}$ ,  $N_{орг.}$ , нафтеновые кислоты, фенолы, бензол, окисляемость и др. [85, 86, 141, 143]. В. С. Котов, Е. С. Кудрявцева [105, 106] и Г. П. Вдовыкин [53] изучали битумы, бензол, фенолы, нафтеновые и гуминовые кислоты в водах Азово-Кубанского бассейна.

Детальные исследования органических веществ были проведены в Нижне-Волжском НИИГГ под руководством А. С. Зингера, результаты которых подробно изложены в его монографии [86]. Эти исследования проводились (по методике ИГИРГИ) с целью выявления гидрохимических критериев нефтегазоносности локальных структур.

Исследовались главным образом основные и нейтральные группы. Битумная часть органического вещества, извлекаемая хлороформом, изучалась методами люминесцентного анализа (определение количества) и инфракрасной спектроскопии (характеристика классов органических соединений). Кроме того, определялись бензол, карбоновые кислоты, аминокислоты, амины, фосфорсодержащие соединения, фенолы. В итоге получены следующие основные данные.

1. Содержание  $S_{орг.}$  битума, т. е. хлороформенной вытяжки из воды, в поверхностных водах и водах непродуктивных структур равно 0,17—0,70 мг/л, а в водах продуктивных структур и горизонтов на нефтяных месторождениях 0,2—16,5 мг/л.

2. Содержание  $S_{орг.}$  общ. изменяется от 0,48 до 43,44 мг/л: в водах нефтяных месторождений оно равно 3,9—24,0 мг/л, газонефтяных залежей 8,4—39,3 мг/л, газовых 6,7—43,4 мг/л, в поверхностных водах и водах «пустых» структур 0,48—21,3 мг/л.

3. Содержание битума в водах «пустых» структур и горизонтов не превышает 0,001 г/л, а в водах продуктивных горизонтов достигает 0,25 г/л, хотя встречаются и низкие содержания. Битум вод нефтяных залежей более тяжелый по сравнению с битумом вод «пустых» горизонтов и площадей. Наблюдается закономерное уменьшение содержания битума от контура нефтяной залежи на расстоянии около 1 км, от контура газонефтяной залежи на расстоянии 600 м и газовой — нескольких десятков метров.

4. Содержание аминов равно 0,01—0,46 мг/л, а аминокислот — 0,07—2,42 мг/л.

5. Содержание органического фосфора ( $P_{орг.}$ ) изменяется от 0,03 до 9,0 мг/л; концентрации его более 0,6 мг/л связаны с залежами нефти и газа.

6. Содержание летучих органических кислот в водах продуктивных горизонтов колеблется от 103 до 2939 мг/л (в среднем 322 мг/л), а нелетучих — от 8 до 38 мг/л (в среднем 23 мг/л). В обводненных горизонтах продуктивных площадей количество летучих карбоновых кислот колеблется от 205 до 722 мг/л (в среднем 385 мг/л), нелетучих — от 14 до 34 мг/л (в среднем 23 мг/л). В водах «пустых» площадей содержание летучих кислот изменяется от 209 до 525 мг/л (в среднем 396 мг/л), нелетучих — от 14 до 52 мг/л (в среднем 36 мг/л). В поверхностных водах содержание летучих кислот колеблется от 205 до 355 мг/л (в среднем 270 мг/л), нелетучих — от 11 до 35 мг/л (в среднем 27 мг/л).

7. Концентрация фенолов колеблется в пределах от 0,15 до 1,0 мг/л. Содержание их зависит от количества ароматических углеводородов во фракциях нефтей от 200 до 400°С.

8. Бензол в поверхностных водах, в водах «пустых» структур и непродуктивных горизонтов почти полностью отсутствует. В водах нефтегазоносных горизонтов он содержится в количестве 0,01—1,58 мг/л, а в законтурных водах — от 0,01 до 0,35 мг/л. На-

блюдается зависимость между содержаниями бензола в водах, расстоянием до нефтяной залежи и удельным весом нефтей (чем легче нефть, тем выше содержание бензола).

9. Методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) в соленых водах и рассолах хлор-кальциевого типа изучалась их битумная часть, извлекаемая хлороформом в нейтральной, кислой и щелочной средах. Обнаружены следующие группы органических соединений: парафиновые с нормальной и разветвленной цепью, нафтеновые, нафтеново-ароматические и ароматические углеводороды, кислородсодержащие соединения, в составе которых обнаружены жирные кислоты, сложные эфиры, спирты, кетоны и лактоны (группы  $\text{C}_n\text{H}_{2n-}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ). Органическое вещество вод нефтегазоносных районов характеризуется преобладанием кислородных соединений. Органическое вещество «пустых» структур, расположенных в пределах нефтегазоносного района, содержит примерно равные количества кислородных и углеводородных соединений. В составе органического вещества приконтурных вод нефтяных и газовых месторождений преобладают углеводородные соединения.

Изучением органических веществ в подземных водах (минеральных водах) занимаются курортные организации. Так, в минеральных водах Кавказа и курорта Трускавец определялись битумы, фенолы, гуминовые, карбоновые, аминокислоты и др. [35, 127].

В 1965 г. ИГИРГИ при участии ВСЕГИНГЕО был организован и успешно проведен первый семинар-конференция по органическому веществу подземных вод и его значению для нефтяной геологии [139].

В работе семинара приняли участие представители более 65 организаций, было сделано 30 докладов и сообщений. Семинар показал, что изучение органического вещества подземных вод за последние годы получило широкое распространение в нефтегазоносных районах страны. Доказана принципиальная возможность его использования как показателя наличия нефти, газа и газоконденсата в комплексе с другими показателями. В качестве наиболее эффективных показателей могут являться: органический углерод летучих и нелетучих соединений (и их соотношения), бензол, фенолы, азотистые компоненты (и их соотношения), битум (и его состав) и др. Вместе с тем в решении семинара было отмечено, что работы по изучению органического вещества подземных вод еще не получили достаточного развития, поэтому их следует всемерно расширять и углублять [152]. В частности, рекомендовано изучать региональные закономерности распространения органических веществ в подземных водах, их взаимосвязи с битуминозностью пород, химическим составом и минерализацией вод, составом нефтей и газов, микробиоценозом вод в различных геологических, гидродинамических, геохимических и термодинамических обстановках. Обращено внимание на необходимость

изучения форм нахождения органических веществ в подземных водах, на выяснение механизма их поступления в воды и др. Было признано крайне необходимым значительное расширение и углубление разработки методов анализа растворенного органического вещества.

Основные итоги изучения органических веществ в подземных водах за прошедшие после первого семинара годы были подведены на II семинаре-конференции организованной ИГИРГИ, ВСЕГИНГЕО и НТО нефтяной и газовой промышленности в марте 1972 г. в Москве [188].

В последние годы работы в этой области получили дальнейшее развитие. Исследования в этом направлении были начаты во ВНИГРИ [60]. Итоги многолетних исследований ИГИРГИ в Азово-Кубанском бассейне подведены в статье Т. И. Александровой и Е. А. Барс [1]. Широкий комплекс органических соединений в минеральных подземных водах определяется в Пятигорском государственном институте курортологии и физиотерапии [35]. В НИИ геологии Арктики успешно применяется капиллярно-люминесцентный метод анализа при прогнозировании нефтеносности локальных структур [88]. Большое внимание привлекают к себе летучие жирные кислоты [22]. Помимо бензола, в подземных водах начато изучение и его гомологов. Так, А. А. Карцев, М. Я. Дудова и О. Д. Дитерихс [94] в водах нефтяных месторождений Предкавказья и Таджикистана определили толуол в количествах, почти одинаковых с бензолом. Содержание толуола изменяется в пределах от 0,07 до 24,0 мг/л, причем наиболее обогащены им воды, контактирующие с нефтью или газоконденсатом. Фоновые содержания составляют менее 0,1 мг/л. Авторы считают, что «изучение состава растворенных в подземных водах моноциклических, бициклических и других ароматических углеводородов является весьма актуальной задачей ближайшего будущего, имеющей теоретическое и практическое значение» [96, с. 44].

Следует отметить, что вопросы, связанные с органическим веществом подземных вод, в последние годы находят отражение и в учебной литературе по нефтяной геологии и гидрогеологии [95, 97]. В учебнике А. А. Карцева по геохимии нефти и газа впервые введена специальная глава по органической гидрогеохимии. В ней автор отмечает, что «в целом распространение и состав органических веществ, растворенных в подземных водах, еще слабо изучены; определение этих веществ сопряжено с очень большими аналитическими затруднениями, так как содержание их, как правило, весьма мало, а состав сложен» [97 с. 68]. В этой работе А. А. Карцев приводит данные количественного содержания органических веществ в подземных водах и их состава (в основном сведения об органических кислотах, фенолах, аминокислотах, углеводородах). Он рассматривает также вопросы происхождения и превращения растворенных органических веществ в подземных

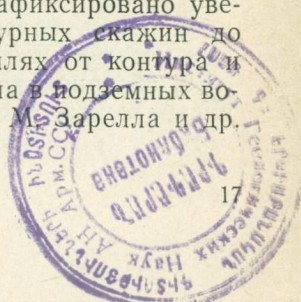
водах; приводит весьма интересные данные об органической составляющей горных растворов. Содержание  $C_{орг}$  в горных растворах из пород третичных и меловых отложений Восточной Туркмении оказалось довольно высоким [96, 132].

Включение А. А. Карцевым в учебник для вузов раздела об органических веществах подземных вод доказывает все увеличивающееся их значение в нефтяной геологии и гидрогеологии.

В зарубежной литературе 50—60-х годов также имеются некоторые сведения об органических веществах подземных вод. В сводке по геохимии подземных вод Г. Шоллера [235] имеется раздел, посвященный органическим соединениям подземных вод, в частности, нафтеновым и жирным кислотам, фенолам, пиримидиновым и хинолиновым основаниям. Автор отмечает, что за рубежом, как и в СССР, изучение органических веществ в водах также было начато с нафтеновых кислот, при этом делаются ссылки на Петреску (работы 1929—1937 гг.) и П. В. Смита (работы 1930—1931 гг.). По данным П. В. Смита, в водах Венесуэлы содержится от 180 до 610 мг/л нафтеновых кислот. Никаких других количественных характеристик по содержанию органических веществ в подземных водах Г. Шоллер не приводит.

569  
Судя по статье Р. Г. Бедера, Д. В. Гуда и Дж. Смита [25], в США увеличился интерес к водорастворенному органическому веществу в связи с нефтеобразованием. В 1956 г. французским геологом Н. Брюдерером [228] опубликована гипотеза образования нефти, согласно которой нефть образуется из органических веществ морских вод, попадающих в периоды трансгрессий в водоносные горизонты. Впоследствии взгляды Н. Брюдерера были дополнены геохимическими построениями П. Пиха [144]. Растворимость углеводородов в подземных водах, содержащих некоторые природные растворители (в частности, соли нафтеновых кислот), изучал Е. Г. Бейкер [223—225]. По его данным, растворимость ароматических углеводородов в воде, содержащей мыла в коллоидальном состоянии, повышается. Однако растворы должны содержать не менее 500 мг/л нафтената натрия. Говоря о высоких содержаниях последнего в подземных водах, автор ссылается на работу А. А. Карцева и др. [62], что, очевидно, свидетельствует о том, что такие содержания нафтеновых кислот в США не были зафиксированы. По сведениям Дж. Купера [229], в водах нефтяных месторождений имеются жирные кислоты с числом атомов углерода 14—30.

Как сообщила Е. А. Барс [21], в 1963 г. в США был взят патент на метод определения бензола в водах как поискового показателя на нефть и газ. На основании изучения 600 проб воды, отобранных на площади от Канады до Голф-Каста, было зафиксировано увеличение содержания бензола в водах приконтурных скважин до 4,8—8,0 мг/л и падение его до 0,9 мг/л в 5 милях от контура и далее до нуля. Данные о распространении бензола в подземных водах и его нефтепоисковом значении приводят В. М. Зарелла и др. [236].



В одной из работ американских ученых [234] сообщается об исследованиях органических веществ в подземных водах штата Иллинойс с целью их оценки как загрязняющего фактора. Изучение проводилось адсорбцией на угле при разных рН и десорбцией с угля хлороформом, водой и этанолом также в различных средах (нейтральной, кислой и щелочной). В результате было определено от 1,50 до 7,29 мг/л органического вещества. Авторы, признают, что этот метод не позволяет полностью выделить органические вещества, растворенные в водах, однако дает возможность проводить сравнительные количественные оценки. Так, например, было

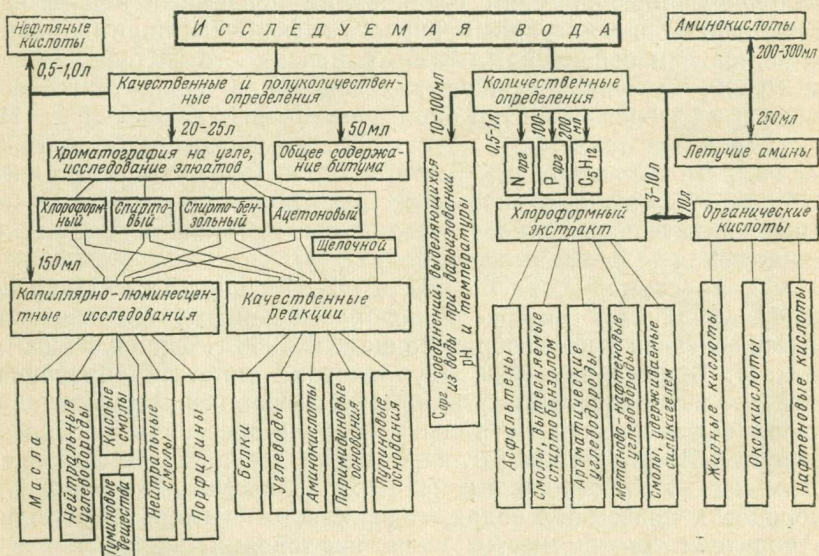


Рис. 2. Схема анализа органического вещества подземных вод по методикам ВСЕГИНГЕО, ВНИГНИ, ВНИГРИ и НВНИИГГ [23]

выяснено, что подземные воды содержат больше органических веществ, чем воды некоторых рек (Миссури и Огайо — от 0,19 до 0,38 мг/л). Углерод в различных экстрактах составлял 38—58%, водород 5—7% и кислород 30—48%. По ряду признаков выделенные из вод органические вещества были сходны с гумусовыми кислотами или кислотами, образовавшимися при разложении растительности. В связи с этим Л. Р. Робинсон и его соавторы предполагают связь подземных вод с поверхностными водами, почвами и наземной растительностью.

В США проводятся также исследования нафтеновых кислот в водах нефтеносных отложений [231].

В обзорном докладе Е. А. Барс и др. [102] о методах изучения органического вещества подземных вод дается характеристика состояния разработанности и применения комплекса методов при

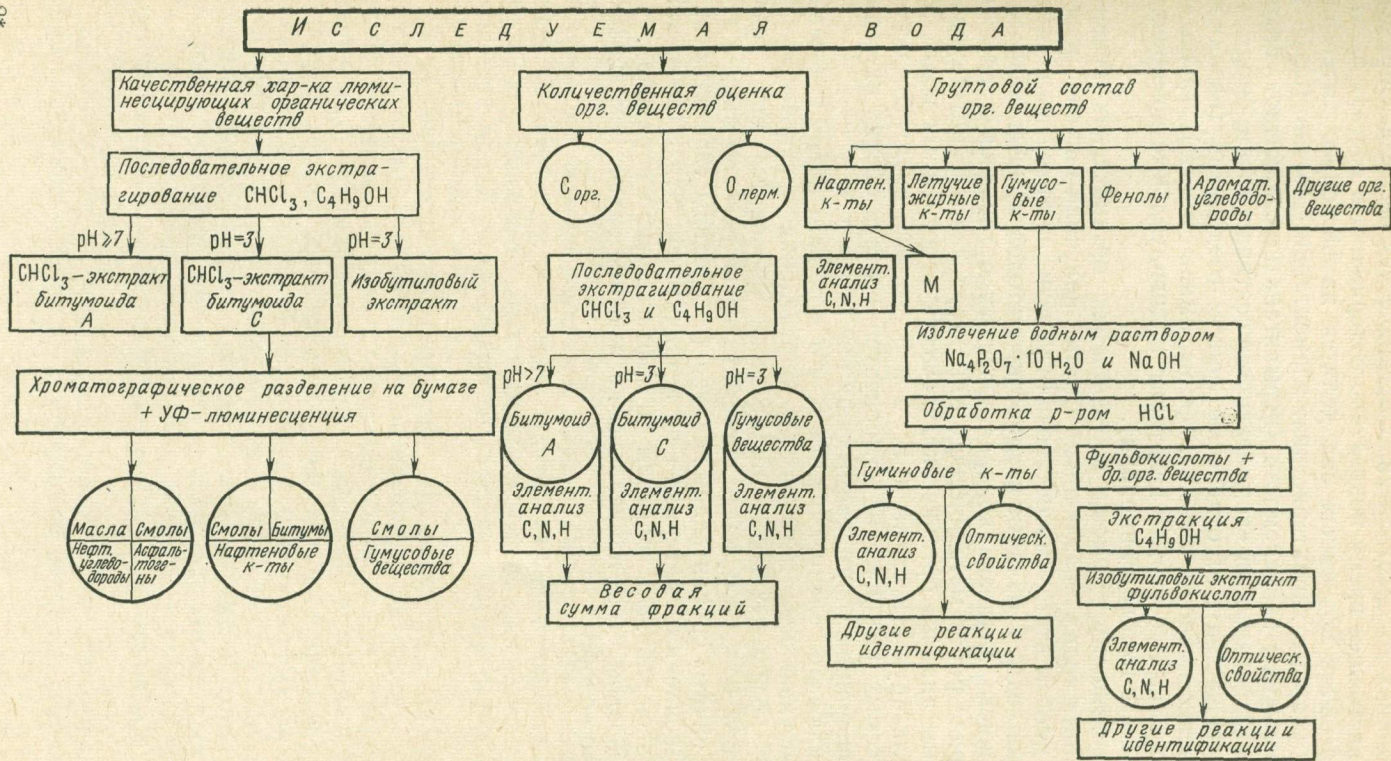


Рис. 3. Схема анализа органических веществ минеральных вод [35]

исследованиях водорастворенных органических веществ. Определяемые в настоящее время показатели содержания и состава органических веществ подземных вод делятся на несколько категорий:

1) суммарные характеристики: элементарный состав (С, Н, О, N, Р), величины окисляемости (перманганатной, йодатной, бихроматной); 2) показатели «комплексного» состава (масла, смолы, гумусовые вещества); 3) отдельные группы соединений (различные органические кислоты, фенолы, эфиры, амины и т. д.), групповой углеводородный состав; 4) некоторые индивидуальные компоненты (бензол и его гомологи, пиридин).

К настоящему времени исследования органических веществ в подземных водах с различными целями получили широкое развитие. Во многом этому способствовали успехи, достигнутые в самые последние годы, в области разработки методов количественного и качественного анализов водорастворенных органических соединений. В ряде работ методического характера даются синтезированные схемы анализа органических веществ в подземных водах [23, 35]. Анализируя эти схемы (рис. 2 и 3), можно судить о составе определяемых органических компонентов, степени оценки их содержания, операциях, применяемых при анализе, и т. п.

В заключение следует отметить, что в полном объеме применение вышеуказанных методов для определения органических веществ в подземных водах практически проводится еще редко. Кроме того, более или менее систематические исследования в этой области начаты сравнительно недавно (с середины 1950 г.), в связи с чем накопленный материал еще незначителен. Эти исследования проводились главным образом в нефтегазоносных районах, так как в основном были направлены на решение задач нефтепоисковой гидрогеологии.

ГЛАВА II  
ИСТОЧНИКИ  
ПОСТУПЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
В ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ

В. И. Вернадский рассматривал подземную воду как своеобразный минерал, который непрерывно перемещается в земной коре и тесно взаимодействует со всей живой и неживой природой. Он считал, что геохимическая история компонентов природных растворов должна изучаться с учетом миграции природных вод и участия их в непрерывных кругооборотах. В. И. Вернадский [56] выделял три кругооборота-равновесия: 1) «равновесие Галлея», или большой гидрологический кругооборот, включает взаимодействие атмосферных вод, наземных и подземных вод континентов, а также вод морских бассейнов; 2) равновесие, установленное А. Ф. Лебедевым, происходит под влиянием тепла Земли, возникающего вследствие влагообмена между верхними, пластовыми водами, подземными водяными парами и водяными парами «водных подземных атмосфер», 3) равновесие, заключающееся в переходе «донных и грязевых вод морей» в пластовые воды континентов в результате геологических процессов.

В. И. Вернадский неоднократно указывал, что вода находится в динамических равновесиях с разнообразными телами неорганической природы, а также с водными организмами, микроорганизмами и наземной растительностью. Следуя В. И. Вернадскому, вопрос происхождения органических веществ подземных вод следует рассматривать в тесной взаимосвязи с органическими веществами разнообразных природных объектов — поверхностных вод и атмосферных осадков, морских вод и иловых растворов, горных пород и поровых растворов, почвенного покрова и наземной растительности. Общая миграция органических веществ в почвах, породах и природных водах может в общем виде рассматриваться так, как это показано на рис. 4.

Действительно, на инфильтрационных этапах геологической истории подземных вод, когда атмосферные осадки и поверхностные

воды питают водоносные горизонты, растительный и животный мир рек, озер, болот и суши вместе с водой попадает в подземную гидросферу. На седиментационных этапах (особенно раннего диагенеза) растительный и животный мир моря через морскую воду также частично переходит в подземную воду. Кроме того, растительный и животный мир морей обогащает породы морского генезиса рассеянным органическим веществом, а растительный и животный мир континентов «захороняется» в почвах и горных породах континентального генезиса. Подземные воды любого происхождения, несущие в себе растворенное «первичное» органическое вещество суши или моря, взаимодействуют с рассеянным органическим веществом пород или с локальными его скоплениями в виде

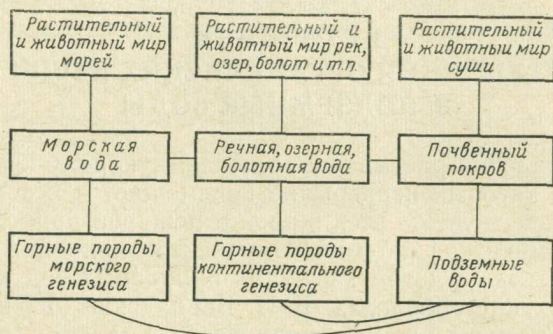


Рис. 4. Схема связи органических веществ почв, пород и природных вод

нефтегазовых залежей или угля. На направленность и масштабы этого взаимодействия оказывает влияние большое число различных природных факторов, в результате чего формируется органическая составляющая подземных вод. Учитывая большое разнообразие источников формирования органического вещества подземных вод, рассмотрим каждый из них в отдельности.

### АТМОСФЕРНЫЕ ОСАДКИ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОДЫ СУШИ

В поверхностных водах континентов содержатся разнообразные органические вещества и иногда в больших количествах. В первую очередь это относится к болотным и речным водам районов с влажным климатом и богатой растительностью, воды которых настолько богаты органическим веществом, что имеют бурый и даже черный цвет (Рио-Негро «Черная река» в Южной Америке). В. И. Вернадский [55] отмечал, что органическое вещество таких рек составляет примерно 70% от всего твердого осадка воды.

Органические вещества поверхностных вод образовались из почвенного гумуса, торфа, наземной растительности и ее остатков

Часть их попадает в воды вместе с атмосферными осадками, часть является продуктами жизнедеятельности организмов («прижизненные выделения»).

Органические вещества атмосферных осадков. В атмосферу и атмосферные воды органические вещества попадают вместе с эоловыми взвесями и в виде летучих соединений, образующихся в результате распада наземных организмов. В атмосфере может также происходить синтез органических веществ из неорганических с использованием энергии грозовых разрядов. В дождевых водах определено 1,7—3,4 мг/л  $C_{орг.}$ , а в снеге 0,8—1,9 мг/л  $C_{орг.}$ ; вместе с атмосферными осадками (без учета летучих соединений) в год на 1 м<sup>2</sup> поверхности выпадает в среднем около 4 г органического вещества, а на всю поверхность Земли сотни миллионов тонн [161]. Состав органических веществ атмосферных вод показан в табл. 1.

Таблица 1

Органические вещества атмосферных осадков [131]

Группы и индивидуальные соединения	Содержание
Белковые вещества . . . . .	12—94 мкг N/л
Свободные аминокислоты . . . . .	4—37 мкг N/л
Амины . . . . .	35—73 мкг N/л
Свободные редуцирующие сахара . . . . .	230—1800 мкг/л
Полисахариды . . . . .	300—400 мкг/л
Формальдегид . . . . .	0, n мг/л
Сложные эфиры . . . . .	27—35 мкг-моль/л
Органические кислоты (уксусная, масляная, валерьяновая, капроновая) . . . . .	34—300 мкг-экв/л

Органические вещества поверхностных вод. Содержание  $C_{орг.}$  в речных водах измеряется от единиц до 15 мг/л, а количество  $N_{орг.}$  составляет десятые доли миллиграмма на литр. Окисляемость речных вод достигает 56 мгО/л (для рек с болотным питанием), а окисляемость болотных вод — несколько сотен мгО/л. Для озерных вод характерен примерно тот же порядок величин, что и для речных ( $C_{орг.}$  1—30 мг/л;  $N_{орг.}$  0,1 — единицы мг/л; окисляемость до 40 мгО/л). Состав органических веществ поверхностных вод суши весьма многообразен: в них содержатся сложные высокомолекулярные соединения (белки, полисахариды) и простые соединения (низкомолекулярные кислоты, формальдегид, амины). Химическая природа некоторых веществ (например, «водного гуса») в достаточной степени еще не выяснена.

Большая доля органического вещества поверхностных вод образуется при распаде растительно-планктонных организмов. При этом в воду переходят белки и углеводы, составляющие основную массу водорослей, а также составные их части — аминокислоты (аргинин, лизин, гистидин, глицин, аланин и др.), полисахариды (крахмал, клетчатка, гемицеллюлозы и т. д.).

В процессе своей жизнедеятельности организмы синтезируют многие органические соединения, также попадающие в воду. Это аминокислоты, углеводы, органические кислоты, соединения основного характера (амины), витамины, ферменты, гормоны, антибиотики.

Многие органические соединения почв хорошо растворяются в воде. Среди них хорошо известны фульвокислоты, гуминовые, ульминовые, креновые и апокреновые кислоты. В речных водах северных районов СССР 66—74% «водного гумуса» составляют коллоиднорастворенные фульвокислоты. Например, в воде р. Невы органическое вещество на 90% состоит из устойчивых кислот, гуминовых и апокреновых кислот. В окрашенных водах рек и озер Финляндии кислые гуминовые соединения имеют следующий элементарный состав (в%): С—48,8; Н—4,7; N—2,2; О—44,3. Исследования, выполненные методами инфракрасной спектроскопии, показали, что спектры гуминовых кислот, выделенных из поверхностных вод, имеют ряд сходных признаков со спектрами почвенных и торфяных гуминовых кислот [89].

Состав и содержание обнаруженных органических веществ поверхностных вод суши приведены в табл. 2.

Таблица 2

Органические вещества поверхностных вод суши

Состав органических веществ	Содержание, мг/л	Литературный источник
Белки *	0,02—0,34	[161]
Жиры . . . . .	0,2—0,8	[161]
Аминокислоты *	0,002—0,025	[227, 233]
Амины *	(чаще 0,005—0,015) 0,006—0,1	
Углеводы:		
свободные редуцирующие сахара	0,07—0,9	[161]
полисахариды . . . . .	(чаще 0,1—0,2) 0,2—1,0	[161]
Органические кислоты . . . . .	(чаще 0,2—0,6) 0,008—0,014	[67]
Фульвокислоты и гуминовые кислоты (первые преобладают) . . . . .	0,001 — единицы	[161]
Сложные эфиры . . . . .	1—20	[161]
Фурфурол . . . . .	(чаще 5—10) До 0,15	[165]
Прочие соединения (витамины, ферменты, антибиотики, пигменты и др.) . . . . .	До 0,00 л	[161]

\* Содержание выражено в мкг N/л.

## ПОЧВЫ И ПОЧВЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Органическое вещество почв, являясь источником его поступления в природные воды, имеет важнейшее значение и для подземных вод. Это признавал В. И. Вернадский, который еще в 1934 г. писал: «Вода метеорная, которая проникла в почву и которая стекает дальше и глубже, через родники и верховодки в речные бассейны или в подземные пластовые воды, уже является резко измененной в своем составе по сравнению с метеорной ... водой. Частным случаем такого изменения является и то органическое вещество, которое в ней концентрируется и которое вырабатывается в почвенном растворе» [56, с. 321].

И. В. Тюрин, рассматривая схему процессов превращения органического вещества в почвах, известную роль отводил «вымыванию» из почв водой части гуминовых веществ и промежуточных продуктов распада исходных органических остатков [189].

Органические вещества почв. Почвоведы считают, что в сформировавшихся минеральных почвах органическая часть на 85—90% представлена собственно гумусовыми веществами и на 10—15% органическими соединениями индивидуальной природы. По М. М. Кононовой [103], «почвенный гумус» является специфическим образованием высокомолекулярной природы, устойчивым в биохимическом отношении. Гуминовые кислоты и фульвокислоты составляют 40—60% гумуса и играют важную роль при поступлении гумуса почв в природные, в том числе подземные воды. Они обладают ярко выраженной комплексообразующей способностью, что имеет важное значение для миграции химических элементов.

И. В. Тюрин [191], специально изучавший природу фульвокислот, определил, что их элементарный состав соответствует такому креновых и апокреновых кислот Дж. Берцелиуса и что они хорошо растворяются в воде. В продуктах гидролиза гуминовых и фульвокислот обнаружены аминокислоты, пурины, пиримидины, производные индола и др.

Среди индивидуальных органических соединений определены органические кислоты (муравьиная, уксусная, fumarовая, щавелевая, молочная, бензойная и др.), жиры, белки, аминокислоты (глицин, аланин, гистидин, аргинин, фенилаланин, тирозин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты и др.), углеводы (полисахариды, в частности, полиуроновые кислоты и их производные — полисахара), полифенолы, альдегиды, сложные эфиры, воска, смолы, лигнин и др. Многие из них растворимы в воде и могут образовывать комплексные соединения с ионами металлов. Способность гумусовых веществ к образованию внутрикомплексных соединений (хелатов) с рядом катионов объясняется наличием в структуре гумуса гидрофильных групп. Наивысшей склонностью к образованию железо-гумусовых комплексов типа хелатов обладают фульвокислоты и близкие к ним по природе гуминовые кислоты из сильноподзолистой почвы, характеризующиеся высоким содержанием гидрофильных групп.

Органические вещества почвенных растворов. Гравитационная вода почв просачивается вниз под влиянием силы тяжести и формирует подпочвенные грунтовые воды. В состав водорастворимых органических веществ почвенных растворов входят: а) индивидуальные органические вещества, являющиеся продуктами метаболизма животных, растений и микроорганизмов, а также продуктами их разложения, и б) специфические высокомолекулярные гумусовые вещества [59, 103]. Среди первых в почвенном растворе присутствуют органические кислоты, аминокислоты, сахара, спирты, эфиры, ферменты, витамины, антибиотики, токсины и т. д. (табл. 3). Из нелетучих кислот найдены щавелевая, лимонная, фумаровая и гликолевая кислоты. Из летучих кислот обнаружены укусная и муравьиная кислоты.

Таблица 3

Органические вещества почвенных растворов и водных вытяжек

Состав органических веществ	Содержание			Литературный источник
	в почвенном растворе	в вытяжке из растительности	в вытяжке из лесной подстилки	
Водорастворимое органическое вещество в целом (% от сухого вещества) . . . . .	—	8,4—22,5	0,4—4,0	[50, 189]
То же, мг/л . . . . .	—	—	63—2480	[98, 155]
С <sub>орг.</sub> , мг/л . . . . .	4—30	—	—	[123]
Н <sub>орг.</sub> , мг/л . . . . .	0,2—1,2	—	—	[123]
Фульвокислоты, г/л . . . . .	2,8	—	—	[194]
Гуминовые кислоты, г/л . . . . .	1,8	—	—	[194]
Летучие и нелетучие органические кислоты, мг/л . . . . .	5,7—44,0	—	2,2—64,8	[2,99]
То же, % от общего количества С <sub>орг.</sub> растворенного органического вещества . . . . .	3—6	—	—	[2,99]

Однако основная масса органических веществ почвенных растворов представлена высокомолекулярными специфическими (гумусовыми) веществами, главным образом фульвокислотами и их солями. И. В. Тюрин [191], большое внимание уделявший «водорастворимому гумусу» в процессе подзолообразования, считал, что фульвокислоты образуют в верхних горизонтах почв ( $A_1$  и  $A_2$ ) растворимые соединения с алюминием и железом, вымываемые в нижележащие горизонты.

Водорастворимые продукты почв и растительного покрова всегда привлекали внимание почвоведов. Уже первые экспериментальные исследования показали, что в воду переходят гуминовые,

креновые и апокреновые кислоты. При этом найдено значительное количество растворимых продуктов органического вещества почв и растительности. Так, по данным С. П. Кравкова [107], только лишь за 1 ч соприкосновения воды с 1000 частями сухого еще не-разлагавшегося органического вещества в раствор перешло до 35 граммов водорастворимых продуктов (табл. 4).

Таблица 4

**Количество органических веществ, перешедших в водный раствор за 1 ч из различных видов растительности, в граммах на 1000 частей экстрагируемых веществ [107]**

Экстрагируемые вещества (виды растительности)	Количество водорастворимых продуктов
Корни различных с.-х. культур . . .	28,00—35,73
Листья различных деревьев . . .	13,00—20,02
Сено . . .	14,02—17,78
Солома . . .	1,63—3,02
Хвоя . . .	1,87—2,33

И. В. Тюрин [189] и С. А. Ваксман [50] приводят данные, согласно которым водорастворимые продукты в растительности достигают 22%, в лесной подстилке 4% и в почве 6,7% (табл. 5).

Таблица 5

**Водорастворимые продукты растений лесной подстилки и почв в % от сухого вещества [50, 189]**

Виды растительности, подстилки и почвы	Содержание водорастворимых веществ
Свежая хвоя . . .	13,0—22,5
Дубовые листья . . .	15,3—22,0
Гипновый мох . . .	8,4
Подстилка вечнозеленого леса . . .	4,0
Верхний слой подстилки . . .	2,4
Средний слой подстилки . . .	1,2
Нижний слой подстилки . . .	0,4
Торф лесного болота . . .	0,1
Различные слои профиля лесной почвы . . .	1,0—6,7

По данным А. А. Роде [155], все лесные подстилки содержат от 63 до 540 мг/л водорастворенного органического вещества. Органический углерод в этом веществе составляет обычно не менее 50% элементарного состава, а органические кислоты 5—7% от общей его суммы [198]. Опыты И. С. Кауричева [98] по растворению различных подстилок, продолжавшиеся в течение 1,5—2 месяцев,

показали, что в водный раствор переходит от 1,18 до 2,48 г/л водорастворенного органического вещества. Эксперименты, проведенные при разных условиях увлажнения, характеризующие аэробный и анаэробный типы разложения подстилок, подтвердили сделанный ранее важный вывод [133] о том, что наибольшее количество органических веществ переходит в раствор при избыточном увлажнении разлагающегося материала, а наименьшее — при оптимальных условиях влажности и доступе воздуха.

Изучение водорастворенных органических веществ почв и подстилок проводилось как в лабораторных, так и в природных условиях. В. Р. Вильямсом [57] были получены дренажные воды лизиметров, в которых определены креновая, ульминовая и гуминовая кислоты. Тем самым была доказана специфическая природа перегнойных веществ, не искаженных химическими методами их выделения. Впоследствии Н. Г. Моор [123] и А. С. Фатьянов [194] подтвердили положение о преобладании в почвенных растворах фульвокислот. А. С. Фатьянов в природных водных растворах почв определил фульвокислоты (2,8 г/л) и гуминовые кислоты (1,8 г/л). Преобладание фульвокислот в растворах объясняется значительно более трудным закреплением их в почве по сравнению с гуминовыми кислотами. Исследованиями В. В. Пономаревой [145] показано, что фульвокислоты осаждаются гидроокисями оснований (бария и кальция) только в щелочной среде при  $pH=8$ . При более низком  $pH$  соли этих кислот будут переходить из почвы в водный раствор. В. И. Александрова [2] в природных растворах, выделенных из торфяных и подзолистых почв путем отжимания прессом, при помощи распределительной хроматографии на бумаге установила присутствие разнообразных органических соединений индивидуальной природы. Это низкомолекулярные органические кислоты (щавелевая, винная, лимонная, яблочная, молочная, янтарная, глутаровая, адипиновая); аминокислоты (аспарагиновая, глутаминовая кислоты, лизин, глицин, аланин, фенилаланин, треонин, пролин, валин); вещества ароматической природы типа полифенолов (пирогаллол, пирокатехин, салициловая и протокатеховая кислоты).

И. С. Кауричев и другие [99] проводили специальное изучение низкомолекулярных органических кислот в водных экстрактах из лесных подстилок, а также в составе водорастворенного органического вещества некоторых почв. Содержание этих кислот в водных вытяжках из лесных подстилок в разное время года колеблется от 2,2 до 64,8 мг/л, а в лизиметрических водах и в верховодке подзолистых и дерново-подзолистых почв от 5,7 до 44,0 мг/л. Обнаруженные в составе водорастворенного органического вещества почв низкомолекулярные кислоты составляют в среднем 3—6% от общего количества углерода органического вещества. Важно заметить, что кислоты обнаружены по всей глубине почвенного профиля, что свидетельствует о их сквозной миграции вместе с нисходящим током воды в почвах временного избыточного увлажнения лесолуговой и лесостепной зон.

Интересные данные получены К. В. Дьяконовой [83], изучавшей при помощи электрофореза на бумаге водорастворенные органические вещества дерново-подзолистой почвы. Была обнаружена значительная изменчивость этих веществ: в течение вегетационного периода преобладало положительно заряженное органическое вещество, углерод которого составлял до 80% всего углерода органического вещества; к осенне-зимнему периоду до 50% органического вещества приобретало отрицательный заряд (анионная форма типа фульвокислот). Переход катионной формы в анионную происходит в условиях высокой влажности и низких температур.

### МОРСКИЕ ВОДЫ, МОРСКИЕ ИЛЫ И ИЛОВЫЕ РАСТВОРЫ

Органические вещества морских и океанических вод. По данным многих авторов, среднее содержание  $C_{орг}$  в морских водах составляет 4—6 мг/л\*. В водах Атлантического, Индийского и Тихого океанов содержание  $C_{орг}$  в поверхностном слое составляет в среднем около 1,7—1,8 мг/л, в более глубоких слоях вследствие окисления органических веществ его содержание падает до 1,3—1,4 мг/л и иногда ниже [33]. По данным Б. А. Скопинцева [166], среднее содержание  $C_{орг}$  в океанической воде составляет 1,5 мг/л, а  $N_{орг}$  изменяется от 0,1 до 0,4 мг/л (табл. 6).

В целом органическое вещество океана А. П. Виноградов [58] характеризует как углеводопротеиновый комплекс. В его составе за последние годы обнаружены разнообразные индивидуальные органические соединения. Среди них до 0,5 мг/л составляют органические кислоты, такие как уксусная (до 0,26 мг/л), муравьиная (до 0,68 мг/л), яблочная, лимонная, пальмитиновая, лауриновая, тетрадеценовая, линолевая, стеариновая и др. Содержание аминокислот достигает 45,7 мкг/л [175]. В воде обнаружены также пектиновые вещества, уроновые кислоты, углеводы, белки, полисахариды, липиды и др. Все эти индивидуальные органические соединения образовались в процессе жизнедеятельности организмов и при посмертном разрушении их тканей. В неглубоких морях (до 200—400 м) органическое вещество не успевает разложиться непосредственно в морской воде и, осаждаясь, достигает дна бассейнов, где в донных отложениях продолжается его превращение. Основная тенденция процесса биохимического разрушения и окисления органического вещества в океанической воде направлена к потере водорода, азота и фосфора и повышению содержания углерода, т. е. к образованию простых соединений с минимальным запасом свободной энергии. Однако, как отмечает А. П. Виноградов, не все органические вещества легко поддаются биологической обработке

---

\* Возможно, эти цифры несколько занижены в связи с недоучетом легучей фракции органического вещества, которая по Б. А. Скопинцеву [167] составляет менее 15% от суммарного углерода.

и окислению и надолго остаются в воде не тронутыми процессом минерализации.

Таблица 6

Органические вещества морских и океанических вод  
(сводные литературные данные)

Состав органических веществ	Содержание, мг/л
С <sub>орг.</sub> , в океанической воде . . . . .	0,2—2,7 (1,5—1,7)
С <sub>орг.</sub> , в морской воде . . . . .	0,5—8,0 (1,0—6,3)
N <sub>орг.</sub> . . . . .	0,1—0,4
P <sub>орг.</sub> . . . . .	0,004—0,034
Высокомолекулярные жирные кислоты (олеиновая, пальмитиновая и др.) . . . . .	до 0,5
Низкомолекулярные жирные кислоты:	
лимонная . . . . .	0,025
яблочная . . . . .	0,055
муравьиная . . . . .	0,68
уксусная . . . . .	0,26
Аминокислоты . . . . .	0,0023—0,0457
Ацетон . . . . .	0,017
Ацетальдегид . . . . .	0,008
Формалин . . . . .	0,009

Примечание. В этой и следующих таблицах в скобках приведены средние содержания.

Органические вещества морских и океанических илов. В донные отложения морей и океанов органические вещества попадают частично с континентов при привносе их реками (1% всего органического вещества илов), но главным образом за счет морских организмов и их продукции. Основная масса органического вещества илов продуцируется планктоном. Некоторые авторы считают [58], что остатки морских организмов опускаются на дно океанов в течение десятков и сотен лет. За это время органическое вещество подвергается воздействию микроорганизмов, в результате чего до 70% его массы разрушается в толще воды 400—500 м. На глубину 2000 м и более попадают только наиболее биохимически устойчивые вещества (типа хитина, конхиалина и др.). На содержание и распространение органического вещества в илах главное влияние оказывают условия отложения осадков, их состав, морфологические особенности бассейнов и др. Например, с увеличением дисперсности осадков в них возрастает концентрация органического вещества; в восстановительных условиях органическое вещество предохраняется от быстрого окисления; в неглубоких морях создаются условия, благоприятствующие накоплению в илах органического вещества и др.

В морских илах (Черное, Средиземное моря и др.) содержание органического вещества в среднем составляет 2,5%, достигая 10% (табл. 7). В илах океанов его значительно меньше — обычно по-

**Органические вещества морских илов  
(сводные литературные данные)**

Состав органических веществ	Содержание	
	в процентах от всего органического вещества	в мкг/г сухого осадка
«Остаточное» органическое вещество	10—60	—
Гуминовые вещества . . . . .	5—25	128—8801
Битумы . . . . .	3—5	(2280)
		—
<i>Групповой состав битума:</i>		
асфальтены . . . . .	1,2—3,2	—
смолы . . . . .	0,6—1,5	—
масла . . . . .	0,3—1,0	—
<i>Состав масел:</i>		
углеводороды . . . . .	0,1—0,9	—
кислородсодержащие соединения . . . . .	0,2—0,6	—
Углеводы . . . . .	7	~1000
Белки . . . . .	3	—
Липиды . . . . .	5	~500
Аминокислоты . . . . .	—	0,9—7373,7
Жирные кислоты . . . . .	—	65,4—322

рядка 0,5—1,0%. Органическое вещество со временем минерализуется и поэтому с глубиной его содержание падает [27]. Наиболее активно разложение происходит в первых десятках сантиметров осадков, а ниже процесс распада затормаживается. Омечены разные содержания  $S_{орг.}$  в крупно- и мелкозернистых осадках. Например, в гравии (Тихий океан) содержится 0,19%  $S_{орг.}$ , в крупных и средних песках 0,33%, а в алеволито-пелитовых илах 0,49%.

Содержание  $N_{орг.}$  в различных илах изменяется от 0,031 до 0,158%. В донных отложениях океана отношение C:N в среднем равно 10.

Большую часть органического вещества илов представляют «остаточное» вещество, прочно связанное с минеральным скелетом осадков, и гуминовые кислоты. Основные группы живых организмов (углеводы, белки, липиды и аминокислоты) составляют около 15% [158].

Содержание, состав и свойства органических веществ современных морских осадков, помимо океанологов, интенсивно изучались нефтяниками с целью разработки проблемы органического происхождения нефти [27, 54, 66, 172, 222]. Особое внимание уделялось битумной части органического вещества и, в частности, углеводородам.

Битумы, как известно, являются довольно устойчивыми веществами против биологического окисления, поэтому они длительное время могут сохраняться в осадках. Средняя битуминозность

современных морских илов составляет всего 0,06% и в отдельных случаях поднимается до десятых долей процента. Относительное содержание битума в органическом веществе также невелико — порядка 3—5%. Отмечено, что степень битуминизации органического вещества увеличивается при переходе от глинистых осадков к более грубым при одновременном уменьшении концентрации органического вещества в целом (это явление для осадочных пород Н. Б. Вассоевич назвал «закономерностью Успенского»).

Так, в органическом веществе илов Берингова моря содержание битума в среднезернистых песках равно 6,8%, в мелкозернистых 5,5%, в крупных алевролитах 5% и в алевролитово-глинистых илах 4,1%. О. К. Бордовский [27] связывает эту закономерность с разным составом накапливающегося в осадках органического вещества и с его дифференциацией в процессе седиментации. По-видимому, данная особенность наследуется и с переходом илов в ископаемое состояние.

Основными компонентами битума являются асфальтены, смолы и масла. Масла в значительной степени представлены парафиновыми, нафтеновыми и частично ароматическими углеводородами, а также кислородсодержащими (жирные кислоты, спирты и др.) соединениями. В битуме современных глубоководных осадков, по П. В. Смит [66], содержится 5,7—14,2% углеводов.

Гуминовые кислоты, экстрагируемые из осадка 2%-ным раствором щелочи, также довольно устойчивы против биохимического окисления. В противоположность битумам их относительное содержание увеличивается от грубых осадков (около 15% в гравии Тихого океана) к тонкодисперсным илам (более 30%).

Учитывая рост концентраций органического вещества илов с увеличением дисперсности осадков, можно считать, что степень гумификации органического вещества возрастает по мере увеличения его концентрации.

Легко гидролизуемые (слабой кислотой) органические вещества илов являются наиболее усвояемыми микроорганизмами соединениями. Содержание их зависит от типа осадков, аналогично битумам, т. е. растет от тонких илов к пескам. Среднее количество этих веществ в илах составляет 0,2%, т. е. примерно 30% органического вещества илов, легко доступных микробиологическому преобразованию.

Из табл. 8 видно, что в песчаных осадках большую роль играют легко гидролизуемые вещества и битумы, а в тонких илах — гуминовые кислоты и остаточное органическое вещество.

Среди индивидуальных органических соединений в морских илах обнаружены связанные аминокислоты в количестве 479,2—7373,7 мкг/л и свободные аминокислоты в количестве от 0,9 до 44,6 мкг/л сухого грунта [175]. Идентифицировано до 16 аминокислот, таких как гликоколь, аланин, серин, цистеин, аргинин, лизин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты и др. Найдены также жирные кислоты — уксусная, муравьиная, масляная [201].

В последнее время в илах количественно определено содержание липидов, углеводов, гуминовых веществ [11, 158].

Таблица 8

Групповой состав органического вещества современных осадков Берингова моря [27]

Тип осадка	Общее содержание $S_{орг.}$ на сухой осадок, %	Групповой состав органического вещества, %			
		легко гидролизуемые вещества	битум	гуминовые кислоты	остаточное органическое вещество
Среднезернистые пески	0,32	59,4	6,6	15,6	18,4
Крупные алевриты . . .	0,76	27,6	4,2	27,6	40,6
Мелкоалевритовые илы	0,97	26,7	3,6	27,8	41,9
Алевритово-глинистые илы . . . . .	1,38	21,8	3,9	28,3	46,5
Глинистые илы . . . . .	0,54	25,7	4,1	26,3	43,9

Органические вещества иловых вод. В различных донных осадках морей и океанов до глубин ила 10—15 м содержится около 60—80% иловой воды, которая в процессе раннего диагенеза подвергается метаморфизму. Как выяснилось в последние годы, основным фактором, влияющим на метаморфизм иловых вод, является обогащенность их органическим веществом [58]. Воды донных отложений с низким содержанием органического вещества и окислительной обстановкой не отличаются от состава океанической воды даже на глубине 180 м (Гваделупа, проект «Мохол»). В то время как воды илов морей, богатых органическим веществом, в которых развиваются восстановительные процессы, претерпевают глубокие изменения, они становятся хлоридно-щелочными, бессульфатными.

Несмотря на большое геохимическое значение органического вещества иловых вод, первые работы по его изучению были проведены лишь в 1956 г. в Институте океанологии АН СССР Н. Д. Стариковой [176—179]. В иловых водах главным образом определялся  $S_{орг.}$  и частично  $N_{орг.}$ . Было выяснено, что содержание  $S_{орг.}$  в иловых растворах в первую очередь зависит от количественного и качественного состава органического вещества осадка. Так, если в осадках со средним содержанием  $S_{орг.}$  0,15% иловый раствор содержит 14,0 мг/л  $S_{орг.}$ , то в осадках с содержанием  $S_{орг.}$  0,90% его величина в растворе повышается до 20,0 мг/л (табл. 9).

На содержание органического вещества в иловых растворах влияет также состав отложений — самое низкое  $S_{орг.}$  обнаружено в алевритах, где наблюдается наибольшая промываемость осадка.

Интересные данные получены по изменению  $S_{орг.}$  в иловых растворах с глубиной взятия грунта. В большинстве случаев наблюдается уменьшение его на 30—50%. В тех же случаях, где морские воды и иловые осадки обогащены органическим веществом

Распределение  $C_{орг.}$  в твердой и жидкой фазах различных типов осадков Тихого океана [178]

Характеристика осадка	Слой 0—30 см		Слой 280—315 см	
	$C_{орг.}$ ила, %	$C_{орг.}$ раствора, мг/л	$C_{орг.}$ ила, %	$C_{орг.}$ раствора, мг/л
<i>Осадки окислительной обстановки:</i>				
глина красная . . . . .	0,06—0,57	5,8—22,0	0,06—0,47	4,0—10,6
ил глинистый (серый) . . . . .	0,36—0,97	14,0—17,8	0,30—0,72	7,8—8,9
ил фораминиферовый . . . . .	0,02—0,50	6,6—16,8	0,05—0,55	6,5—14,6
Среднее (по 24 колонкам) . . . . .	0,15	14,0		
<i>Осадки восстановительной обстановки:</i>				
ил алеврито-глинистый . . . . .	0,80—0,97	18,1—23,0	0,71—1,02	25,0—48,8
Среднее (по 3 колонкам) . . . . .	0,90	20,0		

(Черное и Азовское моря, некоторые районы Тихого океана), наблюдается увеличение  $C_{орг.}$  с глубиной: в Черном море на 154%, в Азовском на 70% и в некоторых точках Тихого океана на 50%.

Уменьшение содержания  $C_{орг.}$  с глубиной зависит от замедления процесса разложения органического вещества по мере углубления в толщу осадка и от продолжающегося его разложения в самом иле (вследствие окислительной среды осадка) до конечных продуктов распада. О количественной стороне уменьшения  $C_{орг.}$  с глубиной можно судить по данным табл. 10.

Таблица 10

Уменьшение  $C_{орг.}$  в иловом растворе с глубиной [178]

Район исследований	Характеристика осадка	Глубина отбора, см	Содержание $C_{орг.}$ мг/л
Тихий океан	Красная глина . . . . .	10	7,60
	То же . . . . .	620	4,02
	Глинистый ил . . . . .	0	10,0
	То же . . . . .	416	3,8
Индийский океан	Ил алеврито-глинистый	40	14,1
	То же . . . . .	905	7,0
	Глинистый ил . . . . .	0	14,3
	То же . . . . .	320	5,0

Причинами увеличения  $C_{орг.}$  в иловом растворе с глубиной являются превышение поступления органического вещества из осадка в раствор над его разложением, а также процессы восстановления, идущие в растворе.

Важно обратить внимание, что иловые растворы как окисленных, так и восстановленных осадков содержат во много раз больше органического вещества, чем морские и океанические воды; например, содержание  $C_{орг.}$  в иловых растворах верхнего слоя глинистых осадков в среднем в 14 раз больше содержания  $C_{орг.}$  в океанической воде, в Черном море соответственно — в 5 раз, в Азовском — в 4 раза и в Охотском море — в 8 раз. В то же время величина органического вещества иловых растворов составляет незначительную долю от величины органического вещества илов: в Черном море 0,05—0,43%, в Азовском море 0,17—1,10%, в Тихом океане 0,11—2,80%.

Содержание  $N_{орг.}$  в растворах окисленных осадков в верхних горизонтах изменяется от 0,38 до 0,75 мг/л, а в растворах восстановленных осадков оно уменьшается в несколько раз — в растворе из алевроито-глинистого ила Тихого океана оно составляет 0,12 мг/л. Величина отношения  $C_{орг.} : N_{орг.}$  с глубиной постепенно увеличивается от 2—7 до 20, что свидетельствует об обогащении растворенного органического вещества углеродсодержащими соединениями.

Прямых определений качественного состава органического вещества иловых растворов почти не проводилось. Некоторые данные Н. Д. Стариковой [177] свидетельствуют о возможном нахождении в растворах органических кислот, углеводов, аминокислот, поступающих в последние в результате преобразования органического вещества илов. Имеющиеся немногочисленные данные по органическому веществу иловых растворов в обобщенном виде приводятся в табл. 11.

Таблица 11

Органические вещества иловых растворов [176—179]

Место взятия пробы	Содержание, мг/л				C : N
	$C_{орг.}$		$N_{орг.}$		
	пределы	среднее	пределы	среднее	
Тихий океан:					
восстановленные осадки . . . . .	18,1—48,8	—	—	0,12	8,5
окисленные красные глины . . . . .	3,8—22,0	5,0	0,38—0,75	0,67	10—19
Индийский океан . . . . .	9,0—36,2	—	—	—	—
Черное море . . . . .	7,2—62,6	25,0	1,40—8,35	—	2—24
Азовское море . . . . .	22,0—54,5	39,0	4,50—6,90	—	4—10
Охотское море . . . . .	4,0—21,0	—	—	—	—

## ГОРНЫЕ ПОРОДЫ И ПОРОВЫЕ РАСТВОРЫ

Органические вещества пород. Органическое вещество горных пород, главным образом осадочных, в основном изучается специалистами, работающими в области нефтеобразования и геохимических поисков нефти. Выделяются три основные группы органических веществ — битум (битумонд), гуминовые кислоты и остаточное (нерастворимое) органическое вещество (табл. 12). Битум экстрагируется из пород различными органическими растворителями, гуминовые кислоты — обработкой щелочью, а оставшееся вещество относится к категории остаточного (нерастворимого). Наиболее детально и тщательно из числа перечисленных групп изучается обычно битум, для которого определяется групповой, углеводородный и элементарный состав. В гуминовых веществах (гуминовые кислоты и гумины) иногда определяют элементарный состав и функциональные группы. Менее всего изучено остаточное вещество, хотя оно и преобладает в общей сумме органического вещества пород.

Таблица 12

Органические вещества горных пород (сводные литературные данные)

Состав органических веществ	Содержание	
	в % от породы	в % от всего органического вещества
Сорг.		
в глинах . . . . .	0,9	—
в алевритах . . . . .	0,4	—
в карбонатных породах . . . . .	0,2	—
в песках . . . . .	0,2	—
в целом во всех породах . . . . .	0,58	—
Норг. . . . .	0,0п — 0,п	—
«Остаточное» органическое вещество . . . . .	—	80—95
Гуминовые кислоты . . . . .	—	до 60
Битумы . . . . .	—	0,02—0,03
<i>Групповой состав битума:</i>		
асфальтены . . . . .	—	0,001—0,016
смолы . . . . .	—	0,004—0,013
масла . . . . .	—	0,002—0,019
Углеводороды: . . . . .	0,01	0,5
метаново-нафтеновые . . . . .	—	0,17—0,45
ароматические . . . . .	—	0,04—0,30
твердые . . . . .	—	0,01—0,09
Жирные кислоты . . . . .	} —	0,008—0,021
Спирты . . . . .		

Последнее представлено высокомолекулярными соединениями сложной химической структуры, близкими по характеру к сапропелитовым или гумусовым углям [192].

Гуминовые кислоты являются сложными высокомолекулярными соединениями полициклической структуры, содержащими перифе-

рийные карбо-, гидро- и метоксильные группы. Они представляют собой темноокрашенные аморфные продукты преобразования органического материала в природных условиях, нерастворимые в бензоле, хлороформе и других органических растворителях, но обнаруживающие ясно выраженное сродство к воде, в которой они набухают или частично растворяются [192]. Более растворимы в воде низшие аналоги гуминовых кислот, встречающиеся, как правило, при резко окисленном состоянии органического вещества. В присутствии электролитов и с понижением температуры растворимость гуминовых кислот уменьшается.

Битумы представляют сложную смесь соединений, обладающих различным составом и свойствами (углеводороды, вещества жирового, воскового и смолистого характера, органические кислоты и др.). Обычно разделяют «свободный» битум А, экстрагируемый органическими растворителями непосредственно из породы, и «связанный» битум С, который извлекается после обработки кислотой породы, освобожденной от битума А. Детальная характеристика битумов выражается в фракционировании их на группы в соответствии с какими-либо определенными свойствами, общими для соединений, входящих в каждую из этих групп (растворимость в органических растворителях, адсорбционные свойства и др.).

Содержание органического вещества в породах различно, оно зависит от возраста пород, их литологического состава, фациальных условий отложения, нефтеносности и др.

В США П. Д. Траском и Х. В. Патнодом было изучено содержание  $C_{орг.}$  в 7052 образцах пород из различных нефтеносных провинций. Среднее содержание  $C_{орг.}$  оказалось равным 1,08%. По данным А. Б. Ронова [159], средняя величина  $C_{орг.}$  из 25 742 определений в породах Русской платформы равна 0,40% (табл. 13).

Таблица 13

Среднее содержание  $C_{орг.}$  в осадочных породах  
разного возраста Русской платформы и США [159]

Геологический возраст пород	$C_{орг.}$ %	
	Русская платформа	США (по П. Д. Траску и Х. В. Патноду)
$S_n$	0,20	—
$C+O$	0,33	0,68
S	0,20	0,34
D	0,37	0,58
$C_1$	0,69	0,85
$C_2+C_3$	0,25	0,76
P	0,26	0,30
T	0,08	—
J	0,71	0,43
K	0,54	0,86
T <sub>r</sub>	0,87	1,68
Q	0,20	—

Расхождение результатов объясняется тем, что П. Д. Траск и Х. В. Патнод изучали почти исключительно осадочные породы нефтеносных провинций.

По типам осадочных пород Русской платформы наблюдается уменьшение содержания  $C_{орг.}$  от глин к пескам и карбонатным породам: в среднем оно соответственно равно 0,67; 0,24 и 0,23% [159]. Установлено также, что осадочные породы нефтеносных провинций богаче  $C_{орг.}$  по сравнению с породами не нефтеносных территорий (0,85% и 0,27%). Наиболее высокие его содержания в нефтеносных провинциях приурочены к отложениям прибрежно-морских фаций, в которых основная масса органического вещества сосредоточена в глинах (1,77%). Континентальные и лагунные осадки наиболее бедны органическим веществом (0,22%). Замечено, что в породах, сформировавшихся в окислительной обстановке, органического вещества меньше, чем в породах, образовавшихся в восстановительной среде. Например, в породах восточной части Азербайджана выделено три геохимические фации: восстановительная ( $C_{орг.}$  до 1%), нейтральная ( $C_{орг.}$  до 0,5%) и окислительная ( $C_{орг.}$  до 0,1%) [84]. Обобщенные данные по содержанию  $C_{орг.}$  в породах приводит Н. Б. Вассоевич [52].

Таблица 14

Содержание  $C_{орг.}$  в осадочных породах [52]

Порода	Содержание, % от объема стратиферы	$C_{орг.}$ % от породы	Общее количество $C_{орг.}$	
			$10^{14}$ т	%
Глинистые . . . . .	50	0,9	26,4	75,7
Алевритовые . . . . .	15	0,45	4,0	11,5
Песчаные . . . . .	15	0,2	1,8	5,1
Карбонатные . . . . .	20	0,2	2,6	7,5
Угли и горючие сланцы	0,003	50	0,065	0,2
Все породы . . . . .	100	0,577	34,8+	100
		(без углей)	0,065	
		0,578		
		(с углями)		

Как видно из табл. 14, общее количество  $C_{орг.}$  в осадочных породах составляет  $3,48 \cdot 10^{15}$  т, из них 75% заключено в глинах.

Групповой состав органического вещества пород изучен неравномерно. Менее всего данных имеется по группе нерастворимого остатка, хотя его содержание в общей сумме органического вещества обычно составляет 80—95%. Гуминовые кислоты содержатся в породе в различных количествах—от единиц до 60% (на органическое вещество), но иногда вообще отсутствуют. Битум в среднем составляет 0,02—0,03% (на породу) или около 3% (на органическое вещество, достигая 20% и более в битуминозных породах (например, в доманике Волго-Уральской области до 45%)).

В битуме содержится 10—65% масел, 20—45% смол и 5—55% асфальтенов. В них имеются также спирты и кислоты жирного ряда (до 40—70%). Масляная фракция битумов состоит в основном из углеводов, содержание которых варьирует в пределах от тысячных до десятых долей процента на породу. В органическом веществе среднее содержание углеводов около 0,5%, в битуме их 10—50%. Содержание углеводов в различных типах пород различно, уменьшаясь от глинистых (0,018%) и карбонатных пород (0,01%) к песчаным (0,004%) [52]. Среднее его содержание в породах составляет около 0,01%. Углеводороды состоят из метано-нафтеновых (34—91%), ароматических (8—60%) и твердых (2—18%) углеводов. Молекулярный вес углеводов битума обычно более 300.

Во всех изверженных, метаморфических горных породах и гидротермальных образованиях также содержится органическое вещество [72, 137].

Индивидуальные органические соединения горных пород, за исключением углеводов, изучены весьма слабо. Так, в работе Т. В. Дроздовой и др. [73] приводятся данные об обнаружении в гидролизатах из органического вещества известняков различных аминокислот.

Формы нахождения органического вещества в породах могут быть самыми разнообразными: диффузно-рассеянное состояние и в виде включений в порах и трещинах [101]. Часто отмечается эпигенетический характер его залегания: жилы, прожилки, заполнение тектонических трещин, пор, каверн, обломки и цемент брекчий, вкрапленность и т. п. [72]. Основная масса органического вещества осадочных пород — остаточное вещество — отличается бесструктурностью, однородностью и, по-видимому, представляет собой молекулярно-дисперсную смесь, сорбированную глинистыми частицами [142].

Водорастворимые органические вещества пород. Этот вопрос изучен еще очень слабо. Имеются ссылки на отдельные наблюдения в природной обстановке, позволяющие косвенно судить о растворении органического вещества пород содержащимися в них подземными водами, а также проведен ряд экспериментов по растворению органического вещества дистиллированной водой, искусственными растворами и в меньшей степени природными подземными водами. А между тем этот вопрос весьма важен для понимания процесса формирования органической составляющей подземных вод.

В. Т. Белоусова [26], изучая органическое вещество пород под микроскопом, обнаружила пониженное количество битума в прослоях глин, контактирующих с песчаными пачками. В. Б. Татарский [187] в зонах дробления карбонатных пород наблюдал породу, полностью лишенную битума, вымытого подземными водами. В то же время нераздробленная порода очень прочно удерживает свой битум. Только там, где порода превращена

в мелкую брекчию и интенсивно промыта, заметно на глаз уменьшение содержания битума в породах. По мнению В. Б. Татарского, битум перемещался под давлением минерализованных подземных вод и вместе с ними [187]. Отсутствие битума в песчано-алевритовых породах Н. Б. Вассоевич [51] также объясняет вымыванием циркулирующими в пластах водами.

Опыты по растворению органического вещества глин в воде проводили П. Ф. Андреев и др. [10]. Многократная повторная водная флотация тонкоизмельченной глины чокракского возраста северо-восточного Кавказа позволила выделить очень небольшое количество концентрата органического вещества. Максимального обогащения удавалось достигнуть путем многократных операций (до 12) с дополнительным измельчением глины. Применение солевых растворов, повышение температуры до 50—60°С и выше, а также изменение рН среды в противоположные стороны от нейтральной слабо сказались на результатах опытов. Эти опыты убедительно показали, что основная масса органического вещества глин тесно связана мощными силами с минеральными зернами породы. И лишь незначительная часть органического вещества связана с минеральными зернами слабо, заполняет промежутки между ними и в первую очередь освобождается при измельчении породы [10].

Органические вещества поровых (горных) растворов. Поровые растворы привлекают внимание широкого круга исследователей. Однако до последнего времени не было никаких данных о содержании в них органических веществ, хотя последние весьма важны при изучении геохимической истории органического вещества вообще. Это объясняется в основном трудностями методического характера.

Лишь в 1969 г. появились первые количественные данные об органической составляющей поровых вод в работах А. А. Карцева, М. Я. Дудовой и О. П. Абрамовой [96, 97]. Они определили  $S_{орг}$  в нескольких пробах горных растворов, полученных при помощи отжима под высоким давлением (до 3000 кгс/см<sup>2</sup>) и 10—20-кратном увлажнении из пород третичных и меловых отложений Восточной Туркмении. Полученные данные показали, что содержание  $S_{орг}$  в исследованных растворах составляет десятки и сотни миллиграммов на литр. Авторы, однако, обращают внимание на то обстоятельство, что эти данные можно относить непосредственно к природным горным растворам, содержащимся в породах, лишь условно. Это связано с рядом осложняющих обстоятельств условий эксперимента, таких как очень высокие величины давлений отжима, превышающие природные, применение искусственного увлажнения образцов и некоторые другие особенности методики получения исследованных растворов. Как считает А. А. Карцев, полученные материалы следует расценивать с точки зрения частичного моделирования природного процесса эмиграции органических веществ из пород при выжимании из последних связанных вод [97].

Позднее А. А. Карцев с сотрудниками [132] в составе органической части горных растворов установили наличие  $C_{орг}$  летучих органических веществ (35,5 мг/л) и нафтеновых кислот (20 мг/л). Причем последние обнаружены лишь в пробе, полученной из молодых (палеогеновых) пород с небольших глубин.

### НЕФТЯНЫЕ ЗАЛЕЖИ

Нефтяные залежи хотя и занимают небольшие участки среди подземных вод, они все же оказывают существенное влияние на геохимическую обстановку недр и обогащение вод нефтегазовых месторождений органическим веществом нефтяного типа.

В. И. Вернадский считал, что характер и количество органических веществ и газов, растворенных в водах нефтяных месторождений, являются одними из ярких отличий этих вод. Органические вещества, по мнению В. И. Вернадского, попали в воду в результате взаимодействия между водами и нефтями. «Нефти и воды,— писал В. И. Вернадский,— собираются вместе в зависимости от общих условий, которым подчинены в земной коредвигающиеся жидкости. Они, так же как и газы, собираются в дислоцированных участках земной коры, тесно смешиваются и разделяются, образуя несмешивающиеся растворы или эмульсии только благодаря резко отличным физическим свойствам. При таких смешениях, а также длительности соприкосновения, проникновении газами, высокой температуре, приближающейся, а может быть иногда и превышающей  $100^{\circ}C$ , идут многочисленные, не изученные химически взаимодействия между водами и углеводородами» [56, с. 455]. Безусловно, за прошедшие 35 лет получены новые данные как по геохимии нефти, так и по физико-химическому взаимодействию между водами и нефтями.

Состав нефти. В составе нефтей принято различать в первую очередь три класса углеводородов: парафиновые (метановые), нафтеновые (полиметиленовые) и ароматические (табл. 15).

Таблица 15

Состав углеводородов нефти, % [173]

Углеводороды	Нефть с газом	Нефть
Парафиновые . . . . .	53—65	40
Нафтеновые . . . . .	31—23	40
Ароматические . . . . .	16—12	20

В нефтегазовых залежах углеводороды составляют в среднем 92%. Кроме них присутствуют смолы, асфальтены, а также другие кислородные, сернистые и азотистые соединения (табл. 16). Всего

из нефтей выделено и идентифицировано более 500 индивидуальных химических соединений.

Таблица 16  
Состав нефтей [97, 173]

Химические соединения	Содержание, % (на нефть)
Углеводороды.	
парафиновые (метановые) . . . . .	36,8
нафтеновые (полиметиленовые)	36,8
ароматические . . . . .	18,4
Смолы . . . . .	2—40
Асфальтены . . . . .	До 2 (редко до 5)
Нафтеновые кислоты . . . . .	0,5 (до 3)
Фенолы (орто-, пара-, метакрезолы, ксиленолы и др.) . . . . .	0,05
Сернистые соединения (S) . . . . .	0,1—1,0
Азотистые соединения (N) . . . . .	0,1—0,4

Элементарный состав нефти характеризуется пятью главными химическими элементами: С (83—87%); Н (12—14%); О; S и N (в сумме до 5—8%).

Из кислородных соединений в составе нефтей (не считая смол и асфальтенов) главное значение имеют нафтеновые кислоты, содержание которых составляет 0,5%, но может достигать 3% (нафталанская лечебная нефть). Нафтеновые кислоты частично принадлежат к группе моноциклических кислот (например,  $C_8H_{16}COOH$ ), а частично — к более сложным полициклическим соединениям. Помимо нафтеновых кислот, в нефтях присутствуют в небольших количествах ароматические, нафтеново-ароматические (гибридные), жирные и асфальтогеновые кислоты [97]. Жирные кислоты представлены как низшими их представителями (муравьиная, уксусная и др.), так и более высокомолекулярными (стеариновая, пальмитиновая).

Содержание фенолов на порядок меньше, чем нафтеновых кислот, — 0,05%. Из фенолов в нефти найдены орто-, пара- и метакрезолы, ксиленолы и др. Среди азотистых соединений (в нефти содержится 0,1—0,4% азота) обнаружены порфирины, гомологи пиридина, хинолина и др. Содержание серы в нефтях изменяется от 0,1 до 1% и более. Главная часть серы в нефтях связана со смолами, остальная — с различными сернистыми соединениями.

Смолы и асфальтены являются наиболее сложными веществами в составе нефтей, причем химическое строение их еще не вполне ясно. Однако известно, что смолы близки к полициклическим углеводородам, в которых преобладают ароматические структуры. Содержание смол в нефтях колеблется от 2 до 40%, а асфальтенов составляет более 2%.

В изменении химического состава нефтей установлены опреде-

ленные закономерности, зависящие от возраста пород, глубины их залегания, литологии и гидрогеологических условий, температуры, геохимических процессов и др. [97].

Растворимость нефти в воде. Этот вопрос имеет важное значение для определения роли нефтяных залежей в генезисе органического вещества вод. Он имеет также прямое отношение к проблеме нефтеобразования и формирования нефтяных залежей, к задаче разработки нефтепоисковых критериев и др.

Сейчас уже многие советские и зарубежные геологи-нефтяники механизм миграции нефти связывают с переносом жидких углеводородов и других компонентов нефти с водой; рассеяние нефти из ее скоплений также может происходить в результате ее растворения и переноса в воде [71, 97, 164, 174, 222, 223 и др.].

Опытами доказано, что жидкие углеводороды, как индивидуальные, так и их смеси (бензины), в той или иной степени растворимы в воде [125]. По данным Л. И. Леворсена [115], растворимость нефти при атмосферном давлении составляет 0,014%, а при давлении 75 кгс/см<sup>2</sup> она резко повышается. У. Л. Рассел [150] указывает, что растворимость нефти в воде в 10 раз выше, чем растворимость кальцита. Растворимость некоторых газообразных и жидких углеводородов в воде приведена в табл. 17.

Таблица 17

Растворимость углеводородов в воде при 15—20° С [173]

Углеводороды		Весовая растворимость, мг в 100 г воды
Газообразные	Метан $\text{CH}_4$	2,1
	Этан $\text{C}_2\text{H}_6$	6,1
	Пропан $\text{C}_3\text{H}_8$	7,4
	<i>n</i> -бутан $\text{C}_4\text{H}_{10}$	9,3
Жидкие	<i>n</i> -пентан $\text{C}_5\text{H}_{12}$	36
	<i>n</i> -гексан $\text{C}_6\text{H}_{14}$	14
	<i>n</i> -октан $\text{C}_8\text{H}_{18}$	1,4
	Циклогексан $\text{C}_6\text{H}_{12}$	8
	Бензол $\text{C}_6\text{H}_6$	180
	Толуол $\text{C}_7\text{H}_8$	47
	<i>n</i> -гептан $\text{C}_7\text{H}_{16}$	5

Из табл. 17 видно, что по мере повышения молекулярного веса нормальных жидких углеводородов их растворимость уменьшается. Высокомолекулярные углеводороды при нормальных условиях в воде практически не растворяются. Наибольшей растворимостью обладают ароматические углеводороды (бензол, толуол), однако и у них растворимость уменьшается по мере увеличения молекулярного веса. Растворимость жидких углеводородов быстро возрастает при повышении температуры (рис. 5).

Растворимость жидких углеводородов в воде сильно возрастает также в присутствии некоторых растворенных в воде органических соединений — солиubilизаторов [61, 71, 225]. К таким соединениям относятся соли высших аминов с минеральными или органическими кислотами, соли жирных кислот, полимеры, в структуре цепи которых имеются молекулы солей жирных кислот, различные сложные эфиры и т. п. Эти вещества образуют с водой коллоидный раствор, поэтому, кроме обычной растворимости, появляется во много раз

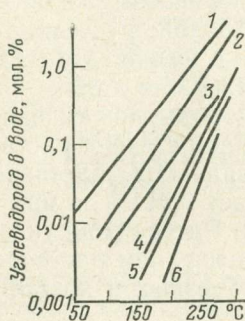


Рис. 5. Растворимость жидких углеводородов в воде

1 — бензол; 2 — толуол;  
3 — ксилол; 4—6 — фракции нефти (4 — до 120° С, 5 — до 135° С, 6 — до 165° С)

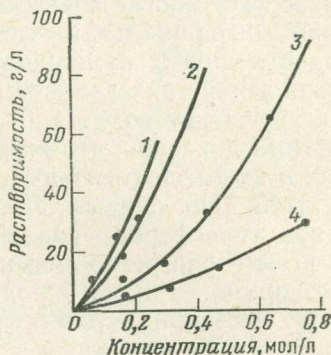


Рис. 6. Растворимость углеводородов в воде в зависимости от концентрации олеата натрия (по М. И. Гербер)

1 — бензол; 2 — циклогексан;  
3 — октан; 4 — додекан

(в десятки и сотни) бóльшая коллоидная растворимость (рис. 6). По данным М. И. Гербер, при концентрации соли органической кислоты (олеата натрия) 0,1 моль/л и температуре 25° С растворяется 19 мг/л толуола, а при той же температуре и концентрации 0,26 моль/л растворяется уже 80 мг/л толуола и более 10 г/л масляной фракции нефти. Установлено, что минеральные соли, как правило, снижают растворимость углеводородов в воде. Однако повышение минерализации воды при наличии органических добавок увеличивает растворимость углеводородов, но лишь до того момента, когда избыток минеральных солей приводит к коагуляции органических добавок и к высаливанию углеводородов (переводу их в капельно-жидкое состояние).

### ЗАЛЕЖИ УГЛЕЙ И ТОРФА

Различают три характерные стадии углеобразовательного процесса, общее направление которого приводит к обогащению отмерших растений углеродом: стадия торфов, бурых углей и каменных углей; дальнейшее изменение приводит к образованию антрацитов и графитов [114].

Торф характеризуется аморфной массой, представляющей собой продукты глубокого биохимического изменения растительного материала — гуминовых кислот и битумов. В нем присутствуют мало измененные или совсем неизмененные продукты растительности.

Бурые угли состоят из гуминовых кислот, битумов, гуминов и остаточного угля. В них отсутствуют или присутствуют в очень малых количествах неразложившиеся растительные остатки и входящие в них химические соединения.

Каменные угли представлены в основном сложными нейтральными продуктами — гуминами и остаточным углем. К гумусовым образованиям относятся углистые (горючие) сланцы, часто сопутствующие гумусовым углям, и черные глины, богатые органическим веществом.

Органические вещества, составляющие угли, как и в почвоведении, разделяют на группы в зависимости от их отношения к различным растворителям. Битумы растворяются в органических растворителях и представляют собой смесь различных веществ — жиры, воска, смолы и др. Гуминовые кислоты растворяются в щелочных, гиматомелановые кислоты — в спирте и фульвокислоты — в воде. Остальные нерастворимые нейтральные продукты представлены гумусовым углем, гумином и остаточным углем (табл. 18).

Таблица 18

Химический состав торфа [114]

Органические вещества	Содержание, %
Битумы . . . . .	3,0—23,8
Гуминовые кислоты . . . . .	20,5—34,7
Фульвокислоты . . . . .	8,2—11,4
Водорастворимые и легко гидролизуемые вещества . . . . .	24,8—35,9
Целлюлоза . . . . .	0,8—6,7
Лигнин . . . . .	7,4—19,3
Зола . . . . .	2,6—14,9

При экстракции водой из торфов извлекаются пектиновые вещества, а после гидролиза — углеводы, продукты распада белков и др. К сожалению, данных о водорастворенных продуктах углей не имеется. Жесткий гидролиз углей (нагревание в растворе щелочи под давлением азота при 250°С) дал выход 2% жидких фенолов, 5% твердых фенолов, 13% жирных кислот, 0,7% азотистых оснований, 15,6% углеводов, 23,8% нерастворимого остатка и др.

Сравнение характера изменения углей и дисперсных органических веществ при катагенезе пород показало идентичность их

метаморфизации и принципиальное сходство органических веществ в стратифере [97].

### СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНЫХ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Вышеприведенные данные по органическому веществу в различных типах природных вод, почвах, породах и илах показывают, что во всех этих природных объектах содержится широкая гамма разнообразных органических соединений. Это прежде всего различные органические кислоты (жирные, гуминовые, нафтенные и др.), аминокислоты, битумы (масла, воска, смолы, жиры), фенолы,

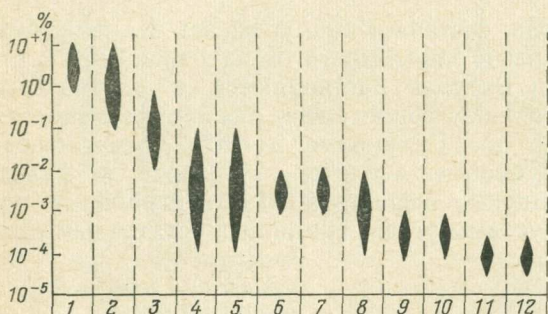


Рис. 7. Содержание органического вещества в различных природных объектах

1 — почвы; 2 — морские и океанические илы; 3 — горные породы; 4 — подземные воды; 5 — почвенные растворы; 6 — поровые растворы; 7 — водный экстракт пород; 8 — иловые растворы; 9 — водный экстракт нефтей; 10 — поверхностные воды суши; 11 — морские воды; 12 — атмосферные осадки

гуминовые вещества и т. д. Наличие одних и тех же органических соединений в различных природных объектах свидетельствует о тесной связи мигрирующих между ними веществ, а также об общности исходных органических продуктов. В различных природных водах содержатся примерно одни и те же группы и классы органических веществ и даже индивидуальные органические соединения (табл. 19). Это белки, жиры, углеводы, органические кислоты, аминокислоты, гуминовые и битумные вещества. Имеющиеся различия в составе водорастворенных веществ, вероятно, связаны с некоторыми отличиями методов исследований, разными масштабами и целевым заданием аналитических работ. При совершенствовании аналитических методов, их унификации и стандартизации, а также с расширением объемов исследований органические соединения, обнаруженные в одном из природных объектов, будут, по-видимому, обнаружены и в других.

Общее содержание органического вещества в почвах, породах и природных водах различно (табл. 20, рис. 7).

Более всего органического вещества содержится в почвах (в различных типах в среднем от 1 до 10% и максимально до 25 и даже 73%). В некоторых морских илах оно также достигает 10%, но в среднем в них органического вещества меньше, чем в почвах.

Содержание и состав органических веществ в природных водах  
(сводные литературные данные)

Состав органических веществ	Типы вод					
	атмосферные осадки	поверхностные воды суши	почвенные растворы	морские и океанические воды	иловые растворы	подземные воды
С <sub>орг.</sub> , мг/л . . . . .	0,8—3,4	1—30	4—30	1,0—6,3	3,8—62,6	0,1—>200 (нелет.) до сотен (летуч.)
N <sub>орг.</sub> , мг/л . . . . .	—	0,1	0,2—1,2	0,1—0,4	0,12—8,35	0,1—10,6
P <sub>орг.</sub> , мг/л . . . . .	—	—	—	0,004—0,034	—	0,03—9,0
Белки, мкг N/л . . . . .	До 100	До 1000	Есть	Есть	—	—
Жиры, мкг/л . . . . .	—	0,2—0,8	Есть	Есть	—	—
Углеводы, мг/л . . . . .	0,23—4,0	0,07—1,0	Есть	Есть	Есть	Есть
Аминокислоты, мкг N/л . . . . .	4—37	2—25	Есть	2,3—45,7	Есть	0,07—2,42 мг/л
Амины, мкг N/л . . . . .	35—73	6—100	—	—	—	0,01—0,60 мг/л
Жирные кислоты, мг/л . . . . .	2—18	До десятков	5,7—44	До единиц	Есть	До тысяч
Фульвокислоты, мг/л . . . . .	—	До единиц	До тысяч	—	—	Есть
Гуминовые кислоты, мг/л . . . . .	—	То же	То же	—	—	»
Нафтеновые кислоты, мг/л . . . . .	—	—	—	—	—	До сотен

Состав органических веществ	Типы вод					
	атмосферные осадки	поверхностные воды суши	почвенные растворы	морские и океанические воды	иловые растворы	подземные воды
Фенолы . . . . .	—	—	Есть	—	—	0,15—31,4
Бензол, мг/л . . . . .	—	—	—	—	—	0,01—16,0
Толуол, мг/л . . . . .	—	—	—	—	—	0,07—24,0
Битум, мг/л . . . . .	—	—	—	—	—	1—250
Сложные эфиры, мкг-экв/л . . . . .	27—35	10—200	Есть	—	—	7—11 мг/л
Спирты . . . . .	—	—	—	Есть	—	2—10 мг/л
Формалин, мг/л . . . . .	0, п	—	—	0,009	—	—
Ацетон, мг/л . . . . .	—	—	—	0,017	—	—
Ацетальдегид, мг/л . . . . .	—	—	—	0,008	—	—
Фурфурол, мкг/л . . . . .	—	—	—	До 150	—	—
Витамины . . . . .	—	Есть	Есть	Есть	—	—
Ферменты . . . . .	—	»	»	»	—	—
Антибиотики . . . . .	—	»	»	»	—	—
Пигменты . . . . .	—	»	»	»	—	—
Уроновые кислоты . . . . .	—	—	—	»	—	Есть
Терпены . . . . .	—	—	—	—	—	»
Порфирины . . . . .	—	—	—	—	—	»
Пурины, пиримидины . . . . .	—	—	—	—	—	»
Пиридин, мг/л . . . . .	—	—	—	—	—	До 19

Содержание органического вещества в различных природных объектах  
(сводные литературные данные)

Природные объекты	Содержание, %
Почвы . . . . .	$n \cdot 10^0 - 1 \cdot 10^1$
Морские и океанические илы . . . . .	$n \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^1$
Горные породы . . . . .	$n \cdot 10^{-1} *$
Подземные воды . . . . .	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-1}$
Почвенные растворы . . . . .	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-1}$
Поровые растворы . . . . .	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}$
Водный экстракт пород ** . . . . .	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}$
Иловые растворы . . . . .	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2}$
Водный экстракт нефтей ** . . . . .	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$
Поверхностные воды суши . . . . .	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$
Морские воды . . . . .	$n \cdot 10^{-4} *$
Атмосферные осадки . . . . .	$n \cdot 10^{-4} *$

\* Приведены средние содержания.

\*\* Водные экстракты получены при обычных условиях.

Содержание органического вещества примерно одного порядка (до  $n \cdot 10^{-1} \%$ ) наблюдается в горных породах, подземных водах и почвенных растворах. Естественно, что максимальные его величины в подземных водах характерны для вод нефтегазовых месторождений (граммы на литр, или  $n \cdot 10^{-1} \%$ ), тогда как в водах вне месторождений оно составляет всего  $n \cdot 10^{-3} \%$ , т. е. на два порядка ниже. Менее всего органического вещества содержится в атмосферных осадках и океанических водах ( $n \cdot 10^{-4} \%$ ). Промежуточное положение между объектами с максимальным и минимальным его содержанием занимают поровые и иловые растворы ( $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2} \%$ ) и поверхностные воды суши ( $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3} \%$ ). Сюда же можно отнести и водные экстракты пород и нефтей.

Как уже говорилось выше, все рассматриваемые природные образования взаимосвязаны в отношении содержащегося в них органического вещества, которое принимает участие в различных кругооборотах. Однако, судя по количественной характеристике органического вещества, можно считать главными источниками последнего почвы (почвенные растворы) и горные породы (рис. 8). Причем на инфильтрационных этапах истории подземных вод оба эти источника дополняют друг друга, тогда как седиментационные воды лишены возможности обогащения поверхностной земной органикой и используют лишь «морское» органическое вещество — илов и осадочных горных пород.

Нефтяные залежи, безусловно, способствуют концентрированию органического вещества в водах, связанных с ними. Но в то же время нельзя не учитывать и обратное явление — переход водорастворенного органического вещества в нефть. Опыты по взаимодействию вод и нефтей подтверждают это. Весьма важным обстоя-

тельством, установленным в результате экспериментальных исследований, является повышение растворимости органического

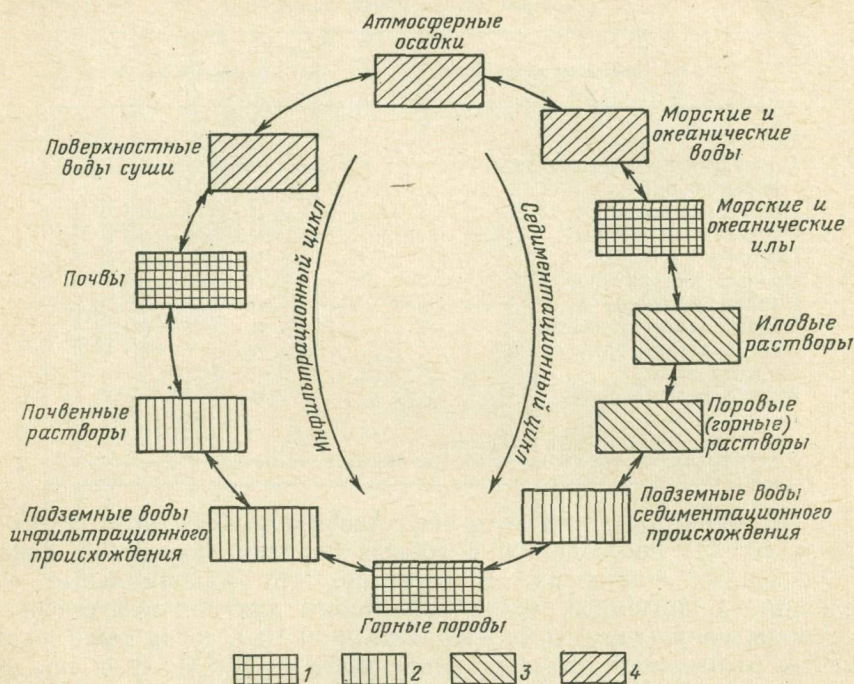


Рис. 8. Взаимосвязь органических веществ различных природных объектов  
Содержание, %: 1 —  $n \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^1$ ; 2 —  $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2}$ ; 3 —  $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2}$ ; 4 —  $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$

вещества пород и нефтей при воздействии температурного фактора. Безусловно, в природных условиях в подземной гидросфере этот фактор имеет большое значение и может приводить к повышенным концентрациям органического вещества в подземных водах.

На распределение органического вещества в подземных водах влияет множество факторов, рассмотрению которых посвящена одна из следующих глав. Здесь следует только отметить, что органическое вещество существенно отличается от неорганических соединений своей подвижностью и способностью участвовать в разнообразных, иногда весьма быстро протекающих процессах. Кроме того, оно более подвержено воздействию «живого вещества», которое в ряде случаев определяет метаморфизацию последнего, в одних условиях приводящую к его полному уничтожению (до перевода в конечные простейшие продукты —  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.), а в других — к образованию весьма сложных соединений (углеводородов и др.). Следовательно, вопросы превращений органического вещества подземных вод очень сложны и требуют специальной разработки.

### ГЛАВА III

## ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ВОДОРАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Отсутствие необходимой методики определения органических веществ в подземных водах было одной из серьезных причин долгого отставания в таком важном научном направлении, как органическая гидрогеохимия. Как отмечал М. Е. Альтовский [8], трудности в определении растворенных органических веществ связаны главным образом со сравнительно низким их содержанием в подземных водах, с практической невозможностью их полного извлечения и достаточно точного разделения на фракции, группы, индивидуальные соединения и т. п., наконец, с мешающим влиянием отдельных компонентов ионно-солевого состава и с высокой минерализацией подземных вод.

Несмотря на все эти трудности, в институтах ВСЕГИНГЕО (Е. Л. Быкова, А. А. Бродовская, М. Я. Дудова, С. Г. Мелькановицкая, В. К. Кирюхин), ИГИРГИ (Е. А. Барс, С. С. Коган) и других проведена плодотворная работа по разработке методов определения водорастворенных органических веществ.

Не останавливаясь на методических различиях исследований, проведенных во ВСЕГИНГЕО и ИГИРГИ, так как они с достаточной полнотой рассмотрены ранее М. Е. Альтовским [8], перейдем к характеристике методов, разработанных и примененных во ВСЕГИНГЕО, на основе которых получен фактический материал, рассматриваемый в настоящей работе.

### ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД

Основное внимание работы лаборатории геохимии органического вещества и микрофлоры подземных вод, организованной во ВСЕГИНГЕО М. Е. Альтовским, было обращено на поиски и разработку метода определения органического углерода как показателя количественного содержания органических веществ в водах.

А. А. Бродовская и М. Я. Дудова [29] в 1954—1957 гг. применили азотнокислый метод В. Г. Дацко и В. Е. Дацко [70] для определения органического углерода в подземных водах. Этот метод, разработанный для морских вод, был модифицирован с целью его применения для более минерализованных подземных вод. Он основан на сгорании органического вещества при  $t=400-500^{\circ}\text{C}$ . Окислителем является калийная селитра.  $S_{\text{орг}}$  определяется по количеству выделившейся при сгорании  $\text{CO}_2$ , которая поглощается раствором  $\text{BaOH}$  с образованием углекислого бария. Сухие остатки проб воды для сжигания готовятся непосредственно в полевых условиях после выпаривания 20—40 мл воды при  $t=60-70^{\circ}\text{C}$ . Процент ошибки составляет минус 10—15%, средняя воспроизводимость 6—7%.

Учитывая большое разнообразие химических типов отдельных вод, их различную, часто очень высокую минерализацию, А. А. Бродовская в 1957—1960 гг. разработала новый оригинальный метод определения  $S_{\text{орг}}$  в водах высокой минерализации и одновременно модифицировала метод Л. П. Крыловой [109], разработанный для маломинерализованных вод [30]. Оба эти метода пригодны как для слабоминерализованных (до 35 г/л), так и для высокоминерализованных подземных вод. Точность методов одинакова, средняя ошибка  $\pm 3-5\%$ . Сущность их заключается в быстром термическом разложении органического вещества в условиях недостатка кислорода и последующего окисления продуктов пиролиза при  $t$  до  $900^{\circ}\text{C}$ . Органическое вещество окисляется до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Двуокись углерода определяется объемным методом (титрование  $\text{BaOH}$ ). Пробы для анализа, как и в методе В. Г. Дацко, готовятся в полевых условиях (выпаривание до сухого остатка при  $t=70^{\circ}\text{C}$  из объема от 2,5 до 30 мл).

Высокое содержание летучих органических кислот в подземных водах, установленное Н. Т. Шабаровой [202, 203], вызвало необходимость их учета и при определении  $S_{\text{орг}}$ . Это связано с тем, что при подготовке проб воды для сжигания их выпаривают в кислой среде, что может привести к улетучиванию ряда органических соединений (кислот и др.). Поэтому А. А. Бродовская в 1963 г. предложила способ подготовки сухих остатков проб, частично исключающий потерю кислот летучей части органического вещества подземных вод [31]. Он заключается в предварительном разрушении бикарбонатов кислотой и в последующем доведении рН упариваемой пробы до 6—8 (добавлением буры). С этого времени в исследованиях ВСЕГИНГЕО параллельно применялись два метода определения  $S_{\text{орг}}$ . — без добавок и с добавками в пробу буры. Однако несопоставимые данные, полученные при определениях  $S_{\text{орг}}$  и жирных кислот, летучих с водяным паром, заставили искать новые пути для количественной оценки органического вещества в целом.

А. А. Бродовская, Е. Л. Быкова и С. С. Францкевич [32] в 1964 г. приступили к разработке метода, исключающего потери легколету-

чих соединений при выпаривании пробы. Предложенный ими метод, названный в память М. Е. Альтовского его именем, принципиально отличается от всех других методов определения  $S_{орг.}$ . По этому методу бикарбонаты переводят в карбонаты не подкислением воды, что приводит к их разрушению до  $CO_2$ , а подогревом пробы. Метод является двухступенчатым. Первая ступень (сжигание в парах воды, или «мокрое» сожжение) основана на сжигании летучих органических веществ (нейтральных и основных), отгоняемых из пробы совместно с парами воды. Сжигание производят в токе кислорода при  $t=900-1000^\circ C$  в присутствии платины-катализатора. Содержание  $S_{орг.}$  устанавливается по величине  $CO_2$ , определяемой объемным методом. Вторая ступень (сжигание сухого остатка, или «сухое» сожжение) является обычным определением  $S_{орг.}$  [31].

Метод применим для вод любой минерализации. В первой ступени он позволяет определять от 10 до 400 мкг  $S_{орг.}$  летучих веществ в пробе. Относительная ошибка определения, установленная по этиловому спирту, составляет  $\pm 2-10\%$ . В региональных исследованиях ВСЕГИНГЕО метод Альтовского стал применяться с 1964 г.

Таким образом, в настоящей работе рассматриваются данные определений  $S_{орг.}$  нелетучих веществ, таких как смолы, гумус, битум (углеводороды, масла), высокомолекулярные органические кислоты, фенолы, углеводы, аминокислоты и другие, а также данные определений  $S_{орг.}$  летучих нейтральных и основных соединений, к числу которых относятся летучие эфиры, летучие низкомолекулярные спирты (этиловый, метиловый, пропиловый), углеводороды (терпены, бензол и другие ароматические углеводороды), летучие амины и т. д. Общее содержание углерода определялось нами суммированием углерода трех групп органических веществ — нелетучих, летучих основных и нейтральных и летучих кислых (кислоты).

### ОРГАНИЧЕСКИЙ АЗОТ

Наряду с определениями  $S_{орг.}$  летучих и нелетучих веществ изучалось содержание органического азота, так как величина отношения  $S_{орг.} : N_{орг.}$  дает возможность хотя бы приблизительно оценивать состав органического вещества и судить об его изменениях в различных гидрогеологических условиях. Разработкой и модификацией методов определения  $N_{орг.}$  в подземных водах занималась М. Я. Дудова [74—76]. Вначале был применен широко распространенный для поверхностных вод метод Кьельдаля, по которому органическое вещество разлагают концентрированной серной кислотой до сернокислого аммония. Аммиак отгоняют с едкой щелочью и определяют объемным методом. Разработанный М. Я. Дудовой вариант микрометода Кьельдаля применим к подземным водам с минерализацией до 10 г/л. Воспроизво-

димось метода и средняя ошибка составляют  $\pm 7\%$ . Этим методом определяется главным образом азот в форме аминокруппы.

Для подземных вод высокой минерализации (до 400 г/л) был модифицирован метод Крога-Кейса, основанный на принципе восстановительного разложения органического вещества при  $t=500^\circ\text{C}$  и позволяющий определить все формы органического азота. Ошибка метода в среднем составляет  $\pm 4\%$ .

### НАФТЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Большое внимание при исследованиях водорастворенных органических веществ, проводимых во ВСЕГИНГЕО, было обращено на изучение нафтеновых кислот, которые определяли несколькими методами. Турбидиметрический метод Е. П. Муликовской применим для определения низкого содержания нафтеновых кислот ( $>0,1$  мг/л). Он основан на свойствах нафтеновых кислот образовывать в кислом растворе эмульсии различной степени мутности, интенсивность которых устанавливается сравнением со стандартными растворами нафтеновых кислот [151]. Недостатки метода заключаются в трудности подбора стандартов нафтеновых кислот различного молекулярного веса для разных типов подземных вод.

Был также применен широко распространенный в нефтяной гидрогеологии объемный метод определения нафтеновых кислот [140], по которому последние экстрагируются из воды петролевым эфиром и переводятся щелочью в натровые соли, хорошо растворимые в воде. Избыток щелочи оттитровывают кислотой. По разности между количеством щелочи, введенной и определенной в избытке, судят о количестве нафтеновых кислот. Объемный метод обладает малой чувствительностью, поэтому применим лишь для вод с большим содержанием нафтеновых кислот (порядка сотен миллиграммов на литр).

Учитывая несопоставимость данных, полученных обоими методами для одних и тех же вод (хотя в обоих методах предусматривается предварительное извлечение нафтеновых кислот петролевым эфиром с последующим превращением их в натриевые соли), М. Я. Дудова [77] провела сравнительную оценку этих методов. Она показала, что объемным методом, как правило, получают более высокие величины, чем турбидиметрическим методом. Опытным путем было выяснено, что такие жирные кислоты, как пальмитиновая, олеиновая и стеариновая, содержащие 15—17 атомов углерода, извлекаются петролевым эфиром из водного раствора и, следовательно, определяются вместе с нафтеновыми кислотами.

Третий метод, примененный во ВСЕГИНГЕО, был разработан Е. Л. Быковой [42] в 1962 г. Он основан на способности нафтеновых кислот давать в ультрафиолетовом свете характерную люминесценцию голубовато-фиолетовых и розовых тонов. Выделе-



Е. Л. Быкова и С. С. Францкевич методом качественных реакций установили в подземных водах наличие целого ряда летучих жирных кислот, таких как муравьиная, уксусная, масляная и т. д. Затем они проверили примененный Н. Т. Шабаровой метод анализа жирных кислот. Последние перегонялись с водным паром из подкисленных проб воды с последующим переводом в бариевые соли. Проверка показала, что этим методом получают завышенные результаты, так как в исходной воде при отгоне жирных кислот с водяным паром происходит гидролиз хлоридов двухвалентных металлов с образованием  $HCl$ , которая отгоняется и титруется вместе с жирными кислотами. При прокаливании бариевых солей, кислот и подсчете их среднего молекулярного веса также возникла ошибка, так как молекулярный вес  $BaCl_2$  приближается к среднему молекулярному весу жирных кислот. В связи с этим Е. Л. Быковой в 1962 г. был разработан метод определения летучих органических кислот отгонкой с водяным паром с потенциометрическим концом [43]. Введенные поправки на хлориды позволяют получать более правильные результаты, а использование кривых потенциометрического титрования дает возможность судить не только о количестве, но в известной мере и о качестве жирных кислот.

Однако применение этого метода, по мнению Е. Л. Быковой, не исключает возможность гидролиза сложных органических веществ, присутствующих в воде. В целях его избежания она применила к подземным водам т. н. «прямой» метод определения растворимых летучих и нелетучих органических кислот. Это метод Дилалло и Альбертсона [232], основанный на том, что 80% общего содержания растворенных органических кислот титруется в интервале значений рН от 4 до 7. Карбонаты, присутствующие в пробе воды, предварительно разрушают. Сопоставление данных, полученных методом отгонки с водяным паром и прямым методом, позволяет судить о характере органических кислот. Для этого Е. Л. Быкова предложила вычислять отношение количества органических кислот, установленного методом перегонки с водяным паром, и количества кислот, определенного прямым методом. Если это отношение меньше единицы, то следует считать, что летучие органические кислоты составляют какую-то долю в сумме всех растворенных органических кислот. Если же это отношение более единицы, то можно предполагать, что органическое вещество способно расщепляться до кислот [87].

Для оценки содержания и состава летучих органических кислот во ВСЕГИНГЕО с 1966 г. используется и третий метод их определения [46], подтвердивший реальность высоких содержаний летучих кислот в водах нефтегазовых месторождений. С. Г. Мелькановичка разработала методику качественного и количественного анализа летучих органических кислот  $C_1-C_5$  методом газожидкостной хроматографии [119]. По этой методике концентрирование

кислот производится их перегонкой с паром из подкисленной пробы и выпариванием в щелочной среде. Натриевые соли кислот переводятся в раствор капроновой кислоты, который подвергается непосредственному хроматографическому анализу с использованием катарометра (детектора по теплопроводности). В качестве неподвижной фазы используется стеариновая кислота (10%) с добавкой силиконового каучука (2,5%), нанесенная на фторопласт-4. Носителем является водород. Анализ проводится при температуре колонки и камеры ввода соответственно 130 и 200°С. Данная методика позволяет производить количественный анализ индивидуальных свободных кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой и др.).

### АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

В последние годы во ВСЕГИНГЕО ароматические углеводороды  $C_6-C_8$  определяются методом газовой хроматографии.\* Разработанная С. Г. Мелькановицкой методика позволяет количественно определять бензол, толуол, этилбензол и ксилолы в интервале концентраций от сотых долей до десятков миллиграммов на литр. При этом предложен способ, обеспечивающий сохранение исходных концентраций углеводородов в пробе в течение нескольких месяцев (экстракции углеводородов нитробензолом). Углеводороды определяют химической обработкой экстракта с использованием селективной жидкой фазы и веществ-тестеров.

### ФЕНОЛЫ

Фенолы определялись колориметрическим методом с диазотированной сульфаниловой кислотой [121]. Метод основан на том, что фенолы, сочетаясь с диазосоединениями, образуют красители, растворы которых интенсивно окрашены даже при малых концентрациях фенолов. Последние предварительно отгоняют из воды с паром в кислой среде. Чувствительность этого метода 0,02 мг/л, а максимальное количество, которое может быть определено в воде, составляет 60 мг/л.

### МЕТОДЫ КАПИЛЛЯРНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА И НАКОПЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Капиллярно-люминесцентный анализ группового состава органических веществ подземных вод, разработанный Е. Л. Быковой [38, 41, 87], широко использовался во ВСЕГИНГЕО с 1957 г. Метод основан на последовательной экстракции органических веществ из воды хлороформом и изобутиловым спиртом при разных значениях рН. При экстракции из воды извлекаются как нейтральные, так и кислые органические соединения, такие как масла, углеводороды,

\* См. статью С. Г. Мелькановицкой, В. М. Швеца и Е. Л. Быковой. Распределение ароматических углеводородов  $C_6-C_8$  в подземных водах.— «Геохимия», 1973, № 2.

нейтральные и кислые смолы, органические кислоты и гумусовые вещества. Об общей сумме этих групп соединений можно судить по высоте капиллярных вытяжек на бумаге ( $\Sigma h$ , мм), а содержание каждой из них оценивается в процентах от общей суммы.

С 1956 г. во ВСЕГИНГЕО было начато изучение качественного состава органического вещества подземных вод. Главная трудность решения поставленной задачи заключалась в отсутствии сколь-нибудь приемлемых методов накопления и извлечения из подземных вод как всего органического вещества в целом, так и отдельных его компонентов. Наиболее распространенный в практике концентрирования органического вещества поверхностных вод метод упаривания нельзя признать удовлетворительным, так как он не исключает возможности превращения одних органических веществ в другие в результате температурного воздействия и окисления кислородом воздуха. Кроме того, имеет место потеря легко летучей части органических веществ. Так, например, Е. С. Бурксер и Н. Е. Федорова показали, что даже одно пропускание воздуха через воду при помощи вакуумного насоса в течение 20 мин со скоростью 4—5 л/сек влечет за собой улетучивание веществ, имеющих запах бензина.

Учитывая изложенные выше соображения, Е. Л. Быкова в 1956—1957 гг. для накопления органического вещества из подземных вод применила метод адсорбции на активированном угле. В качестве десорбентов применялись ацетон и 0,1н. щелочь. Из трех водопунктов, находящихся в различных гидрогеологических условиях (областях питания, транзита и разгрузки подземных вод), в районе г. Махачкала было отобрано по 200—300 л (1956 г.), а затем повторно по 1000 л (1957 г.) воды. Из каждой пробы воды было накоплено от нескольких сот до 2100 мг органического вещества. Расчет (по  $C_{орг.}$ ) показал, что общая потеря органического вещества при адсорбции и десорбции составляет более 50%. Для идентификации и расшифровки качественного состава органического вещества применялись различные методы: бумажная хроматография, люминесценция, инфракрасная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и качественные реакции.

Впервые в практике исследования органического вещества природных вод было определено содержание  $C_{орг.}$  из навески предварительно выделенного из воды органического вещества. Оно колебалось в пределах 35—40% от веса смолообразного продукта гидролиза.

Позднее аналогичные исследования были проведены и в Подмосковском артезианском бассейне, где из каменноугольных отложений было отобрано две пробы воды объемом 1000 л каждая.

#### СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

С целью более широкой, региональной оценки структурно-группового состава органического вещества подземных вод с 1968 г.

начато массовое применение метода инфракрасной спектроскопии (ИКС). В. К. Кирюхин изучил спектры органического вещества, выделенного из подземных вод Азово-Кубанского, Западно-Туркменского и Ангаро-Ленского артезианских бассейнов. Органическое вещество экстрагировалось из воды хлороформом при различных рН (природное значение, 2—3 и 8—10), экстракт сушился и после отгонки растворителя до объема 0,5—1,0 мл запаивался в стеклянную ампулу. Спектры снимались на спектрофотометре в областях  $700—1900\text{ см}^{-1}$  и  $2600—3500\text{ см}^{-1}$ .

Некоторые итоги и задачи развития методов анализа количественного содержания и качественного состава органических веществ подземных вод излагаются в работах [46, 87, 91 др.].

ГЛАВА IV  
**СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ**

**ОЦЕНКА ФАКТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА**

При написании настоящей главы использованы результаты региональных исследований ВСЕГИНГЕО в области изучения органических веществ в подземных водах территории СССР [9, 138, 207, 208, 211, 213, 214, 216, 217, 221]. Исследования проводились в следующих районах: Грозненско-Дагестанской нефтегазоносной области (1954—1956 гг.), Подмосковном и Терско-Кумском артезианских бассейнах (1955—1956 гг.), на севере европейской части СССР (1957 г.), в Восточной Грузии (1958 г.), Западной Туркмении (1958—1959, 1968 гг.), Фергане (1961 г.), Бухаро-Хивинской нефтегазоносной области (1961—1962 гг.), Якутии (1963 г.), Западно-Сибирском артезианском бассейне (1963—1964 гг.), Прикаспийской низменности (1963—1964 гг.), Западной Украине (1963—1964 гг.), Киргизии (1964—1965 гг.), на Камчатке (1965—1966 гг.), в Азово-Кубанском (1966—1967 гг.) и Ангаро-Ленском (1969 г.) артезианских бассейнах. Схема районов работ показана на рис. 9. Кроме того, по просьбе Главного управления геологии и охраны недр Народной Республики Болгарии ВСЕГИНГЕО в 1959—1961 гг. проводил совместную работу по изучению органических веществ и микрофлоры в подземных водах Северной Болгарии.

С самого начала (1954 г.) и до последнего времени применялась единая методика проведения гидрогеологических исследований: изучались грунтовые воды горных обрамлений артезианских бассейнов (современные области питания), глубокие межпластовые (артезианские) воды области погружения (стока) и воды восходящих источников современной естественной области разгрузки. В результате было отобрано и изучено более 1500 проб подземных вод, характеризующих возраст водоносных пород от палеозоя до

четвертичных. Водовмещающими породами в большинстве районов являются осадочные (песчано-глинистые и карбонатные отложения), реже интрузивные и вулканогенные. Химический состав и минерализация изученных вод весьма разнообразны — от пресных смешанного многокомпонентного состава до сверхкрепких хлоридно-кальциевых рассолов (600 г/л). Среди изученных выявлены следующие воды: 1) минеральные, термальные и промышленные; 2) окислительной и восстановительной обстановок; 3) разнообразного газового состава (азотного, сероводородного, углекислого,

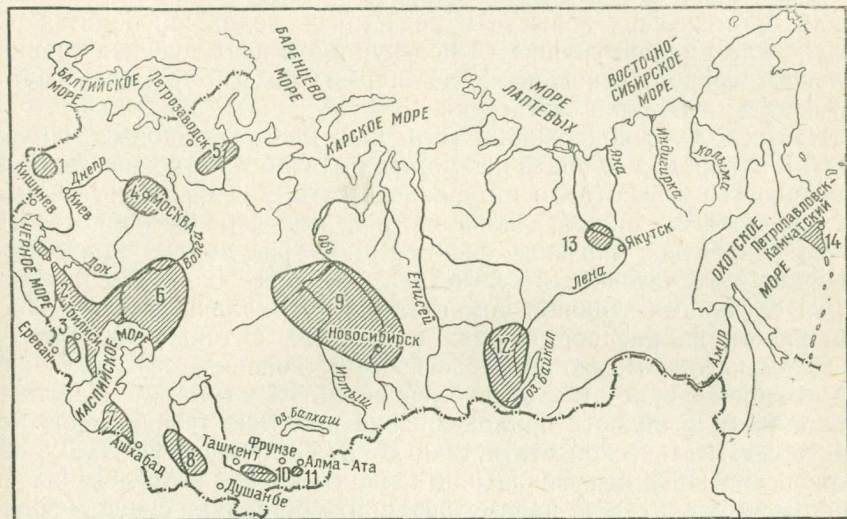


Рис. 9. Схема районов работ ВСЕГИНГЕО по изучению органических веществ в подземных водах территории СССР:

- 1 — Западная Украина; 2 — Крым и Северное Предкавказье; 3 — Восточная Грузия;
- 4 — Подмосковный артезианский бассейн; 5 — Северо-Двинский артезианский бассейн;
- 6 — Прикаспийская впадина и прилегающие к ней районы; 7 — Западно-Туркменский артезианский бассейн;
- 8 — Бухаро-Хивинская нефтегазоносная область; 9 — южная часть Западно-Сибирского артезианского бассейна;
- 10 — Ферганский артезианский бассейн;
- 11 — Тянь-Шань; 12 — Ангаро-Ленский артезианский бассейн; 13 — Алданское нагорье;
- 14 — Южная Камчатка

метанового и др.). Наибольшая глубина опробованного водоносного горизонта — более 3500 м. Температура воды в пластовых условиях достигает  $150^{\circ}\text{C}$ , на выходе от  $4$  до  $99^{\circ}\text{C}$ .

При проведении полевых работ считалось совершенно обязательным отбирать пробы воды только при условии ее непрерывного движения. Воды из застойных или плохо прокачиваемых скважин не отбирались, пробы из скважин отбирались при их фонтанировании или насосной откачке и реже глубинным пробоотборником.

В процессе исследований получены сотни анализов различных компонентов органического вещества подземных вод. Так, выполнено следующее количество анализов по определению:  $\text{C}_{\text{орг}}$  нелет.

веществ 1423;  $S_{орг.}$  летучих нейтральных и основных соединений 167;  $N_{орг.}$  734; летучих жирных кислот 288; нафтеновых кислот 624; фенолов 210; люминесцирующих веществ (масел, смол и др.) 1143. Весь фактический материал сгруппирован в соответствии с геологическими и гидрогеологическими предпосылками в четыре основные группы (совокупности): грунтовые воды областей питания, межпластовые воды областей стока, воды нефтегазовых месторождений и воды областей разгрузки. Две последние группы вод делятся на подгруппы.

Дальнейшее рассмотрение вопроса о содержании и распределении органических веществ в подземных водах проводится отдельно для каждой группы (и подгруппы) с последующей сравнительной оценкой, основанной на параметрах, полученных методами математической статистики.

Известно, что содержание того или иного компонента (элемента) в породах и водах не может быть абсолютно постоянным и колеблется в некотором интервале. Поэтому содержание элементов является случайной величиной, и нельзя заранее предсказать, какое конкретное значение оно примет в результате единичного анализа. Математическая статистика, выявляя законы распространения случайных величин, помогает изучать количественные закономерности их распространения в природе, а также выяснять и предсказывать возможные геологические явления, обуславливающие возникновение этих закономерностей. Как считают известные специалисты в области приложения на практике теории вероятностей и математической статистики Н. В. Смирнов и И. В. Дунин-Барковский [169], выяснение или оценка закона распределения по данным выборки (т. н. параметризация) составляет существенную проблему математической статистики. Только овладев законами распределения изучаемых величин, мы можем решать возникающие на практике задачи по анализу, сравнению и предсказанию результатов массового процесса.

Учитывая, что в гидрогеологической литературе имеются различные мнения, касающиеся классификации и терминологии подземных вод, необходимо оговорить те понятия и принципы, которые используются в настоящей работе в применении к глубоким подземным водам. Большинство изученных нами подземных вод относится к крупным артезианским бассейнам платформ и передовых прогибов и частично к малым артезианским бассейнам и гидрогеологическим массивам горно-складчатых областей. В соответствии с общепринятым определением артезианских бассейнов в них выделяются три области: 1) питания, поглощения и перелива; 2) стока, или напора и 3) дренажа водоносных толщ [93].

Изученные нами грунтовые воды распространены в районах, в большинстве случаев являющихся современными внешними областями питания артезианских бассейнов, так как они относятся к поднятиям, прилегающим к последним. Межпластовые воды области стока рассматриваются дифференцированно. Среди них вы-

делены воды, залегающие в пределах нефтегазовых месторождений, что связано с необходимостью показать их специфичность, в значительной степени определяющей величину содержания и качественным составом водорастворенного органического вещества. Для многих артезианских бассейнов определены и области разгрузки (дренажа), приуроченные обычно к окраинам бассейнов или к участкам тектонических нарушений, раскрытых структур, глубокого вреза гидрографической сети в пределах бассейнов.

### ГРУНТОВЫЕ ВОДЫ

Содержание и распределение органического вещества в грунтовых водах зависит от различных природных факторов — физико-географических, геологических, гидрогеологических, физических, физико-химических и др. Среди физико-географических факторов в первую очередь следует назвать почвенный покров, климат, рельеф, гидрографическую сеть и др. О роли почв и почвенного гумуса говорилось выше. Климат имеет большое значение в отношении количества атмосферных осадков, температуры, испарения. Рельеф влияет на условия водообмена. Гидрографическая сеть регулирует взаимоотношения между поверхностными и грунтовыми водами, что зависит от ее густоты, глубины эрозионного вреза и т. д. Среди геолого-гидрогеологических факторов важное место занимает гидродинамический фактор (активность водообмена), а также глубина залегания грунтовых вод, состав вод и пород, геоморфология и др. Большое влияние оказывают и такие физические и физико-химические факторы, как температура вод и пород, внутрigrунтовое испарение, время и пространство (длина путей циркуляции), растворимость компонентов органического вещества, щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия и т. д.

Влияние указанных факторов обусловлено конкретными условиями распространения грунтовых вод. В табл. 21 показано содержание органического вещества в грунтовых водах различных районов. Все воды выделены в две основные группы — воды равнинных и воды горных областей. В первую группу входят воды севера европейской части СССР (района, характеризующегося избыточным увлажнением), Якутии (области с многолетнемерзлыми породами), центральной и юго-западной части европейской части СССР. Горные области характеризуются большим разнообразием — это Предбалканская горная область на западе и Камчатка на востоке, это Кавказ, Тянь-Шань, Урал и Саяны и т. д.

Рассмотрение данных по содержанию органических веществ грунтовых вод различных районов позволяет отметить следующее. Несмотря на близость величин  $C_{орг.}$ , особенно  $C_{орг. лет}^*$ , для вод

---

\* Здесь и далее углерод нелетучих веществ будет выражаться через  $C_{орг.}$ , а углерод летучих — нейтральных и основных через  $C_{орг. лет}$ .

## Органические вещества в грунтовых

## водах различных районов

Районы	Возраст водоносных пород	C <sub>орг.</sub>		C <sub>орг.</sub> лет.		N <sub>орг.</sub>		Органические кислоты (прямой метод)		
		Число проб	Содержание, мг/л	Число проб	Содержание, мг/л	Число проб	Содержание, мг/л	Число проб	Содержание, мг/л	Встречаемость, %
<i>Равнинные области:</i>										
Алданское нагорье (Якутия)	Є; AR	1	13,0	7	15,8—26,2 20,6	—	—	15	1,2—7,2 3,4	86
Северо-Двинская равнина	Q; C	16	1,6—23,2 9,7	—	—	16	0,7—1,70 0,68	—	—	—
Приднепровская низменность	Q; P	49	0,8—8,8 3,6	—	—	26	0,04—0,49 0,18	4	1,2—8,4 6,0	100
<i>Горные области:</i>										
Северный Кавказ	N; P; K <sub>1-2</sub>	58	0,4—22,7 3,3	5	8,6—38,8 16,7	9	0,16—0,31 0,24	3	0,3—21,0 10,1	100
Кахетинский и Аджаро-Триалетский хр. (Восточная Грузия)	N; P	10	1,5—10,5 2,8	—	—	6	0,24—0,73 0,43	—	—	—
Туркестанский хр., Зирабулакские горы, Каратау, Кульджуктау (Западный Узбекистан)	P; K <sub>2</sub> ; S	20	0,8—11,7 2,9	—	—	20	0,14—2,10 0,49	—	—	—
Копет-Даг, Бол. и Мал. Балханы (Западная Туркмения)	N; P; K <sub>1-2</sub> ; I <sub>2</sub>	40	0,7—10,5 2,8	5	9,6—43,0 23,1	18	0,14—0,44 0,25	5	4,2—7,2 6,2	100
Чаткальский и Алайский хр. (Фергана)	N; P; K; I <sub>2</sub> ; C <sub>1</sub>	7	0,5—1,5 1,0	—	—	4	0,15—0,55 0,31	—	—	—
Восточный склон Среднего Урала	K <sub>2</sub>	6	1,6—4,0 2,4	—	—	6	0,08—0,48 0,23	3	3,0—6,0 4,4	100
Салаир, Солгонский кряж	K; I; C; D; Є	9	1,1—4,4 1,9	—	—	10	0,09—0,46 0,18	10	1,8—12,9 5,1	70
Восточные Саяны	Є	7	2,9—13,5 9,5	7	11,6—34,8 22,0	—	—	4	15,0—30,0 21,0	100
Южная Камчатка	Q	1	1,6	4	6,7—54,5 20,3	—	—	1	6,3	—

Районы	Возраст водоносных пород	Нафтенные кислоты		
		Число проб	Содержание, мг/л	Встречаемость, %
<i>Равнинные области:</i>				
Алданское нагорье (Якутия)	Є; AR	—	—	—
Северо-Двинская равнина	Q; C	16	0,1—1,6 0,5	93
Приднепровская низменность	Q; P	25	0,1—0,1 0,1	12
<i>Горные области:</i>				
Северный Кавказ	N; P; K <sub>1-2</sub>	28	0,1—0,6 0,3	43
Кахетинский и Аджаро-Триалетский хр. (Восточная Грузия)	N; P	4	10—16 12	75
Туркестанский хр., Зирабулакские горы, Каратау, Кульджуктау (Западный Узбекистан)	P; K <sub>2</sub> ; S	20	3,0—5,0 4,0	10
Копет-Даг, Бол. и Мал. Балханы (Западная Туркмения)	N; P; K <sub>1-2</sub> ; I <sub>2</sub>	34	0,1—4,0 0,5	64
Чаткальский и Алайский хр. (Фергана)	N; P; K; I <sub>2</sub> ; C <sub>1</sub>	7	1,0—1,0 1,0	28
Восточный склон Среднего Урала	K <sub>2</sub>	—	—	—
Салаир, Солгонский кряж	K; I; C; D; Є	—	—	—
Восточные Саяны	Є	—	—	—
Южная Камчатка	Q	1	0,1	—

Групповой состав люминесцирующих веществ, %						
Число проб	Гумус	Кислые смолы	Нейтральные смолы	Масла	Углеводороды	Нафтенные кислоты
15	$\frac{48}{100}$	$\frac{21}{100}$	$\frac{20}{100}$	$\frac{7}{100}$	—	$\frac{4}{100}$
—	—	—	—	—	—	—
49	$\frac{57}{100}$	$\frac{18}{94}$	$\frac{22}{94}$	$\frac{2}{6}$	—	$\frac{1}{6}$
7	$\frac{66}{100}$	$\frac{14}{100}$	$\frac{20}{100}$	—	—	—
10	$\frac{39}{100}$	$\frac{15}{50}$	$\frac{6}{30}$	$\frac{19}{80}$	$\frac{7}{30}$	$\frac{14}{50}$
20	$\frac{50}{100}$	$\frac{18}{90}$	$\frac{16}{63}$	$\frac{12}{30}$	$\frac{2}{10}$	$\frac{2}{10}$
40	$\frac{54}{100}$	$\frac{22}{100}$	$\frac{15}{68}$	$\frac{2}{8}$	$\frac{7}{32}$	—
7	$\frac{53}{100}$	$\frac{16}{71}$	$\frac{7}{28}$	$\frac{14}{57}$	$\frac{6}{14}$	$\frac{4}{28}$
6	$\frac{56}{100}$	$\frac{16}{100}$	$\frac{13}{66}$	$\frac{13}{6}$	$\frac{2}{33}$	—
10	$\frac{55}{100}$	$\frac{20}{100}$	$\frac{16}{75}$	$\frac{9}{30}$	—	—
7	$\frac{53}{100}$	$\frac{18}{100}$	$\frac{29}{100}$	—	—	—
22	$\frac{60}{100}$	$\frac{16}{100}$	$\frac{20}{95}$	$\frac{4}{4}$	—	—

Примечание. В этой и следующих подобных таблицах для органических веществ, ние значения, в знаменателе — средние; для органических веществ, определенных качественно содержание (от суммы люминесцирующих веществ), а в знаменателе — встречаемость.

определенных количественно (C<sub>орг.</sub>, N<sub>орг.</sub>, кислоты, фенолы), в числителе приводятся край- (групповой состав люминесцирующих веществ), в числителе приводится среднее относительное

разных районов, влияние физико-географических условий на обогащение грунтовых вод органическим веществом является существенным. Для северных и восточных районов территории СССР характерны более высокие содержания органического вещества в водах, чем для южных и западных районов. Это связано с более низкими среднегодовыми температурами, обилием влаги, богатой наземной растительностью, тесной связью поверхностных и грунтовых вод. В этих условиях не происходит полного разложения остатков наземной растительности, что и ведет к обогащению грунтовых и поверхностных вод органическим веществом. В южных и западных районах меньше влаги, значительно более высокие температуры, менее богатая растительность, разложение которой на земной поверхности идет более интенсивно. В горных районах расчлененный рельеф способствует усиленному поверхностному стоку и увеличению скорости водообмена. Все это не благоприятствует обогащению грунтовых вод органическим веществом. В то же время следует отметить, что влияние физико-географических условий менее сказывается на образовании в водах летучих органических веществ, содержание которых в водах районов с разными природными условиями практически одинаково. Этот вопрос требует более глубокого изучения.

По данным Б. А. Скопинцева [166], окисляемость в грунтовых водах в среднем равна 1—4 мгО/л, причем в водах северных районов она несколько выше (1,0—4,3 мгО/л), чем в южных (1,0—3,3 мгО/л).

Нашими исследованиями установлено, что в грунтовых водах содержится от 0,4 до 23,2 мг/л  $C_{орг.}$  или в среднем (на основании более 300 анализов) 3,6 мг/л (табл. 22). Учитывая, что в пресных водах перманганатная окисляемость обычно приближается к величине содержания  $C_{орг.}$ , можно считать значения содержания органического вещества, приведенные Б. А. Скопинцевым и полученные нами, очень близкими. Считая количество углерода в органическом веществе грунтовых вод равным приблизительно 50% и применяя коэффициент пересчета, равный 2, можно полагать, что в этих водах содержится в среднем около 7 мг/л нелетучих органических веществ.

С учетом летучей (основной и нейтральной) части органического вещества, выраженной через  $C_{орг. лет.}$ , количество органического вещества в грунтовых водах несколько увеличится и составит примерно 40 мг/л (так как  $C_{орг. лет.}$  в среднем по 28 анализам равно 21,1 мг/л). Если же еще учесть  $C_{орг.}$  органических кислот (примерно 40% от их количества), равное в среднем 2,7 мг/л, общее количество  $C_{орг.}$  составит 27 мг/л, а количество органического вещества  $>50$  мг/л.

Содержание  $N_{орг.}$  в грунтовых водах на порядок ниже, чем содержание  $C_{орг.}$ , и составляет в среднем 0,33 мг/л, при колебаниях от 0,04 до 2,10 мг/л (см. табл. 22).

Распределение органических углерода и азота в грунтовых водах

C <sub>орг.</sub>			C <sub>орг. лет.</sub>			N <sub>орг.</sub>		
Интервалы содержаний, мг/л	<i>m</i>	$\omega$ , %	Интервалы содержаний, мг/л	<i>m</i>	$\omega$ , %	Интервалы содержаний, мг/л	<i>m</i>	$\omega$ , %
0,35—2,5	159	51	6,7—8,2	1	4	0,04—0,25	95	51
2,5—5,0	98	83	8,2—16,4	12	47	0,25—0,50	62	85
5,0—7,5	22	90	16,4—24,6	7	72	0,50—0,75	11	91
7,5—10,0	8	93	24,6—32,8	3	80	0,75—1,00	8	96
10,0—12,5	11	96	32,8—41,0	3	88	1,00—1,25	4	98
12,5—15,0	4	98	41,0—49,2	1	96	1,25—1,50	—	98
15,0—17,5	1	98,3	49,2—57,4	1	100	1,50—1,75	2	99
17,5—20,0	2	99				1,75—2,00	—	99
20,0—22,5	1	99,3				2,00—2,25	1	100
22,5—25	2	100						
			$\bar{x} = 21,1$ мг/л; $s = 11,6$ ; $v = 54\%$			$\bar{x} = 0,33$ мг/л; $s = 0,23$ ; $v = 69\%$		
$\bar{x} = 3,6$ мг/л; $s = 2,95$ ; $v = 82\%$								

В этой и следующих подобных таблицах: *m* — частота;  $\omega$  — накопленная частость;  $\bar{x}$  — среднее значение; *s* — дисперсия; *v* — коэффициент вариации.

Таблица 23

Отношение C<sub>орг.</sub>/N<sub>орг.</sub> для ряда природных объектов

Природные объекты	$\frac{C_{орг.}}{N_{орг.}}$	Литературный источник
Водные и наземные растения	20—40	[166]
Планктонные организмы . . .	5—7	[166]
Фульвокислоты . . . . .		
Гуминовые кислоты различных почв . . . . .	10—28	[190]
	11—19	[126]
Воды пресных водоемов . . .	До 30	[62]
Воды озер и рек . . . . .	6—28	[82]
Воды морей и океанов . . . .	~10	[166]
Почвы черноземные . . . . .	16	[193]
Почвы подзолистые . . . . .	10	[193]
Современные осадки . . . . .	~10	[28]
Осадочные породы . . . . .	15—20	[28]
Торф . . . . .	34	[193]
Уголь . . . . .	32	[193]
Битум . . . . .	> 100	[10]
Белок . . . . .	3,3	[10]

В органической гидрохимии и гидрогеохимии широко используется соотношение между  $C_{орг.}$  и  $N_{орг.}$ , показывающее степень метаморфизации первоначального источника органического вещества природных вод — продуктов разрушения животных организмов и растительности. В этом смысле коэффициент  $C_{орг.} : N_{орг.}$  имеет некоторое генетическое значение. Данные различных исследователей по величинам отношений  $C_{орг.}/N_{орг.}$  приводятся в табл. 23, составленной М. Я. Дудовой [78] с нашими дополнениями.

Как видим из табл. 24, наименьшая величина  $C_{орг.} : N_{орг.}$  характерна для планктонных организмов (5—7), в которых она близка к белковым соединениям (3,3), а наибольшая — для битума. По нашим данным (табл. 24), в грунтовых водах колебания величины  $C_{орг.} : N_{орг.}$  довольно существенны — от единиц до десятков, но среднее значение (по 180 пробам) равно 13, что приближает нелетучее органическое вещество грунтовых вод к поверхностным водам и гумусовым веществам почв.

Некоторый интерес представляют данные по величине отношения окисляемости к  $C_{орг.}$  ( $O_2$  ок. :  $C_{орг.}$ ). Б. А. Скопинцев [166] предложил судить по этой величине о степени трансформации органического вещества природных вод. При значении  $O_2$  ок. :  $C_{орг.}$  около 0,6 в водах содержится «свежее», малоизмененное органическое вещество, а при величине, превышающей единицу, воды характеризуются биохимически стойким, метаморфизованным органическим веществом. Мы располагаем значениями этого коэффициента по 190 пробам (см. табл. 24). В среднем он равен 0,5, что свидетельствует о наличии и преобладании в грунтовых водах «свежего» нестойкого в биохимическом отношении органического вещества.

Таблица 24

Распределение коэффициентов  $C_{орг.} : N_{орг.}$  и  $O_{2ок.} : C_{орг.}$  в грунтовых водах

$C_{орг.} : N_{орг.}$			$O_{2ок.} : C_{орг.}$		
Интервалы значений	<i>m</i>	$\omega, \%$	Интервалы значений	<i>m</i>	$\omega, \%$
0,3—8,5	68	37	0,05—0,25	41	21
8,5—17,0	73	78	0,25—0,50	86	66
17,0—25,5	23	91	0,50—0,75	33	84
25,5—34,0	5	93	0,75—1,00	19	94
34,0—42,7	3	95	1,00—1,25	5	96
42,7—51,0	1	96	1,25—1,50	4	98
51,0—59,5	2	97	1,50—1,75	—	—
59,5—68,0	2	98	1,75—2,00	1	99
68,0—76,5	3	100	2,00—2,25	1	100
$\bar{x} = 13; s = 12,77; v = 98\%$			$\bar{x} = 0,47; s = 0,31; v = 65\%$		

Для вычисления процента (степени) окисляемости нелетучих органических веществ перманганатом калия нами использована формула, предложенная Б. А. Скопинцевым:  $(O_2 \text{ ок.} : C_{\text{орг.}}) \cdot \frac{12}{32} \times 100$ . Расчет по этой формуле показывает, что нелетучее органическое вещество грунтовых вод окисляется перманганатом калия всего лишь на 19%. Это подтверждает вывод о нетрансформированном характере органического вещества, так как известно [165], что перманганатная окисляемость обеспечивает наименьшую степень окисления (<40%) в водах, богатых «свежими», мало измененными органическими соединениями (белками, жирами), и наибольшую степень окисления (>40%) — в водах, богатых стойкими в биохимическом отношении органическими веществами (фенолами, углеводородами).

В различных природных объектах, в том числе и в природных водах, широко распространены органические кислоты. Они содержатся и в грунтовых водах. В соответствии с применением различных методов для их определения здесь характеризуются четыре типа органических кислот: летучие и нелетучие (прямой метод), нафтоновые (турбидиметрический метод), летучие жирные (отгонка с водяным паром) и высокомолекулярные (люминесцентный метод). Разделение их на эти группы в некоторой степени условно, так как использование каждого из методов в отдельности не исключает определение кислот другой группы. Однако это обстоятельство не может иметь решающего значения, так как применение указанных методов в совокупности дает более или менее объективную картину содержания и распределения органических кислот в грунтовых водах (табл. 25).

Прежде всего следует отметить, что органические кислоты широко распространены в грунтовых водах. Встречаемость (распространенность) различных групп органических кислот изменяется от 34 до 88%. Максимальным содержанием в грунтовых водах (18 мг/л) отличаются жирные кислоты, летучие с водяным паром (в среднем 6,7 мг/л). Более низкие содержания отмечены для нафтоновых кислот (в среднем 1,9 мг/л) и особенно для высокомолекулярных кислот (в среднем 0,09 мг/л). Таким образом, для грунтовых вод наиболее характерны более растворимые низкомолекулярные кислоты, среди которых обнаружены уксусная и муравьиная.

В грунтовых водах также обнаружены ароматические органические соединения — фенолы (оксibenзол, карбоновая кислота), встречаемость которых составляет 50%, а содержание достигает 2,2 мг/л при среднем значении 1,1 мг/л.

На рис. 10 показаны гистограммы распределения различных показателей органических веществ, дающие приближенную оценку эмпирического закона их распределения в грунтовых водах.

Качественная (групповая) оценка состава нелетучего люминесцирующего органического вещества получена по данным

Распределение различных органических

Нафтенновые кислоты			Органические кислоты (прямой метод)			Высокомолекулярные	
Интервал содержаний, мг/л	<i>m</i>	$\omega$ , %	Интервал содержаний, мг/л	<i>m</i>	$\omega$ , %	Интервал содержаний, мг/л	<i>m</i>
0,02—2,5	55	90	0,3—4,5	18	45	0,05—0,08	22
2,5—5,0	3	95	4,5—9,0	16	85	0,08—0,16	1
5,0—7,5	—	95	9,0—13,5	1	87	0,16—0,24	2
7,5—10,0	1	96	13,5—18,0	1	90	0,24—0,32	—
10,0—12,5	1	99	18,0—22,5	3	97	0,32—0,40	—
12,5—15,0	—	99	22,5—27,0	—	97	0,40—0,48	—
15,0—17,5	1	100	27,0—31,5	1	100	0,48—0,56	1
$\bar{x} = 1,9$ мг/л; $s = 2,43$ ; $v = 127\%$ Встречаемость 34%			$\bar{x} = 6,7$ мг/л; $s = 6,07$ ; $v = 90\%$ Встречаемость 88%			$\bar{x} = 0,09$ мг/л; $s =$ $v = 100\%$ Встречаемость 65%	

капиллярно-люминесцентного анализа 273 проб воды. Результаты этой оценки показаны в табл. 26.

Таблица 26

Люминесцирующие органические вещества  
грунтовых вод

Групповой состав	Пределы, содержаний, %	Среднее значение, %	Встречае- мость, %
Углеводороды . . . . .	1—43	4	21
Масла . . . . .	1—75	4	19
Кислые смолы . . . . .	1—40	19	95
Нейтральные смолы . . . . .	1—53	17	78
Гумусовые и другие ве- щества изобутиловой вытяжки . . . . .	1—93	55	100
Органические (нафтенно- вые) кислоты . . . . .	1—40	1	10

Примечания. 1. Содержание каждой группы выражено в процентах от суммы всего группового состава органических люминесцирующих веществ.

2. Углеводороды входят в группу масел, но выделены из нее по характерному цвету люминесценции.

Как видно из табл. 27, наибольшее распространение имеют гумусовые вещества (изобутиловая вытяжка при pH-3) и кислые смолы (хлороформенная вытяжка при pH-3), которые составляют в сумме 75% всего люминесцирующего вещества. Остальную часть представляют нейтральные битумные вещества хлороформенной

кислот и фенолов в грунтовых водах

кислоты	Жирные кислоты, летучие с паром			Фенолы		
	$\omega$ , %	Интервал содержаний, мг/л	<i>m</i>	$\omega$ , %	Интервал содержаний, мг/л	<i>m</i>
84	0,1—4,5	4	57	0,4—0,6	4	44
88	4,5—9,0	1	71	0,6—1,2	3	77
96	9,0—13,5	—	71	1,2—1,8	—	77
96	13,5—18,0	2	100	1,8—2,4	1	88
96				2,4—3,0	1	100
96						
100						
0,09;	$\bar{x} = 6,7$ мг/л; $s = 5,85$ ; $v = 86\%$ Встречаемость 58%			$\bar{x} = 1,1$ мг/л; $s = 0,74$ ; $v = 52\%$ Встречаемость 50%		

вытяжки при pH-7 (нейтральные смолы, масла, углеводороды) и частично органические (нафтенные) кислоты.

С целью углубленного изучения качественного состава органического вещества грунтовых вод Е. Л. Быкова и С. С. Франкевич накопили его из больших объемов воды и изучили различными физико-химическими методами. В 1956 г. нами был выбран пресный родник, выходящий из чокракских отложений в районе Нарат-Тюбинской моноклинали (Северный Дагестан), из которого было взято 260 л воды. Путем адсорбции на угле из этого количества воды удалось накопить 171 мг органического вещества. В 1957 г. из этого же источника было отобрано уже 1000 л воды и накоплено 546 мг органического вещества.

Методика накопления заключалась в адсорбции органического вещества на активированном угле марки ОУБ-кислый с последующей десорбцией ацетоном и щелочью. В составе выделенного органического вещества были определены углеводы, фенолы, пуриновые и пиримидиновые основания (аминопроизводные гетероциклических соединений, входящие в состав нуклеопротеидов — специфических веществ живых клеток), различные аминокислоты (гликоколь, лизин, аспарагин и др.), уроновые кислоты, сахара, фульвокислоты, ароматические вещества, порфирины и др. [40, 41]. Спектры поглощения в инфракрасной области указали на присутствие таких функциональных групп как OH, CO, СОС, СН. В результате кислотного гидролиза выделенного органического вещества было получено смолообразное вещество, представляющее собой продукт конденсации в кислой среде природных органических соединений подземных вод. Содержание углерода в этом продукте оказалось низким — 35—40%. Это может быть объяснено

## Органические вещества межпластовых вод

Артезианские бассейны, массивы, области	Возраст водоносных поруд	T, °C	Минерализа- ция, г/л	C <sub>орг.</sub>	
				Число проб	Содержание, мг/л
<i>Платформенные области:</i>					
Московский	C; D	6—8	0,2—4,3	23	$\frac{0,7-24,0}{3,4}$
Львовский	N	8—11	0,3—4,3	11	$\frac{1,1-25,0}{7,3}$
Терско-Кумский	N <sub>2</sub>	15—30	0,3—2,1	18	$\frac{0,8-4,7}{1,9}$
Западно-Туркменский	N <sub>2</sub> ; K <sub>1</sub> ; I <sub>2</sub>	20—65	1—198	17	$\frac{2,2-32,5}{9,9}$
Амударьинский	K; I <sub>3</sub>	20—81	0,8—125,8	30	$\frac{0,06-17,5}{4,3}$
Западно-Сибирский	N; P; K; I <sub>3</sub>	6—69	0,2—20	100	$\frac{0,5-4,8}{2,0}$
Ангаро-Ленский	Є <sub>1</sub>	7—22	1,3—96,8	19	$\frac{2,9-29,2}{11,8}$
<i>Горно-складчатые обла- сти:</i>					
Ферганский бассейн	N; P; I	18—60	0,4—305	15	$\frac{0,3-12,4}{5,6}$
Восточно-Саянский мас- сив	N; P	14—40	0,8—3,0	3	$\frac{8,4-14,0}{10,7}$
Камчатская складчатая область	Q; N; P	43—97	1—3	4	$\frac{1,7-2,3}{1,9}$

## вне нефтегазовых месторождений

C <sub>орг. лет.</sub>		N <sub>орг.</sub>		Летучие жирные кислоты		
Число проб	Содержание, мг/л	Число проб	Содержание, мг/л	Число проб	Содержание, мг/л	Встречаемость, %
1	14,6	13	$\frac{0,06-0,26}{0,13}$	2	$\frac{24-28}{36}$	100
2	$\frac{42,0-66,5}{54,2}$	10	$\frac{0,03-0,34}{0,12}$	—	—	—
—	—	18	$\frac{0,14-2,76}{0,58}$	—	—	—
4	$\frac{6,0-67,0}{39,8}$	7	$\frac{0,25-18,8}{4,5}$	3	$\frac{4,0-15,0}{9,0}$	66
—	—	27	$\frac{0,04-1,06}{0,28}$	18	$\frac{14,0-60,0}{33,1}$	55
—	—	77	$\frac{0,03-0,46}{0,15}$	88	$\frac{0,9-672,0}{44,7}$	39
15	$\frac{9,3-78,5}{25,5}$	—	—	3	3,0	33
—	—	15	$\frac{0,06-5,70}{1,81}$	1	110	—
3	$\frac{13,3-121,0}{59,0}$	—	—	—	—	—
3	$\frac{11,7-72,7}{32,7}$	—	—	4	$\frac{24-39}{31}$	100

Артезианские бассейны, массивы, области	Возраст водоносных пород	T, °C	Минерализа- ция, г/л	Органические кислоты (прямой метод)		
				Число проб	Содержание, мг/л	Встречаемость, %
<i>Платформенные области:</i>						
Московский	C; D	6—8	0,2—4,3	9	$\frac{0,6-9,9}{5,7}$	100
Львовский	N	8—11	0,3—4,3	—	—	—
Терско-Кумский	N <sub>2</sub>	15—30	0,3—2,1	—	—	—
Западно-Туркменский	N <sub>2</sub> ; K <sub>1</sub> ; I <sub>2</sub>	20—65	1—198	4	$\frac{5,4-13,2}{9,9}$	100
Амударьинский	K; I <sub>3</sub>	20—81	0,8—125,8	—	—	—
Западно-Сибирский	N; P; K; I <sub>3</sub>	6—69	0,2—20	88	$\frac{0,6-312}{14,3}$	91
Ангаро-Ленский	Є <sub>1</sub>	7—22	1,3—96,8	16	$\frac{3,0-111,0}{31,4}$	100
<i>Горно-складчатые области:</i>						
Ферганский бассейн	N; P; I	18—60	0,4—305	—	—	—
Восточно-Саянский мас- сив	N; P	14—40	0,8—3,0	2	$\frac{6,0-10,5}{8,2}$	100
Камчатская складчатая область	Q; N; P	43—97	1—3	4	$\frac{6,3-10,8}{8,9}$	100

Нафтенновые кислоты			Групповой состав люминесцирующих веществ, %						
Число проб	Содержание, мг/л	Встречаемость, %	Число проб	Гумус	Кислые смолы	Нейтральные смолы	Масла	Углеводороды	Нафтенновые кислоты
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	0	0	—	—	—	—	—	—	—
11	$\frac{0,1-4,0}{0,7}$	82	17	$\frac{49}{100}$	$\frac{25}{94}$	$\frac{12}{59}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{11}{41}$	$\frac{2}{6}$
32	$\frac{0,1-4,0}{0,9}$	78	32	$\frac{51}{97}$	$\frac{14}{59}$	$\frac{17}{62}$	$\frac{4}{22}$	$\frac{6}{28}$	$\frac{8}{37}$
45	$\frac{0,1-12,5}{1,3}$	44	100	$\frac{50}{100}$	$\frac{15}{83}$	$\frac{10}{39}$	$\frac{18}{61}$	$\frac{4}{22}$	$\frac{3}{17}$
—	—	—	19	$\frac{57}{100}$	$\frac{17}{100}$	$\frac{24}{90}$	$\frac{2}{10}$	—	—
14	1,0	14	15	$\frac{48}{100}$	$\frac{19}{86}$	$\frac{21}{66}$	$\frac{4}{26}$	$\frac{6}{15}$	$\frac{2}{6}$
—	—	—	3	$\frac{61}{100}$	$\frac{19}{100}$	$\frac{20}{100}$	—	—	—
1	0,1	—	9	$\frac{58}{100}$	$\frac{21}{100}$	$\frac{19}{89}$	$\frac{2}{11}$	—	—

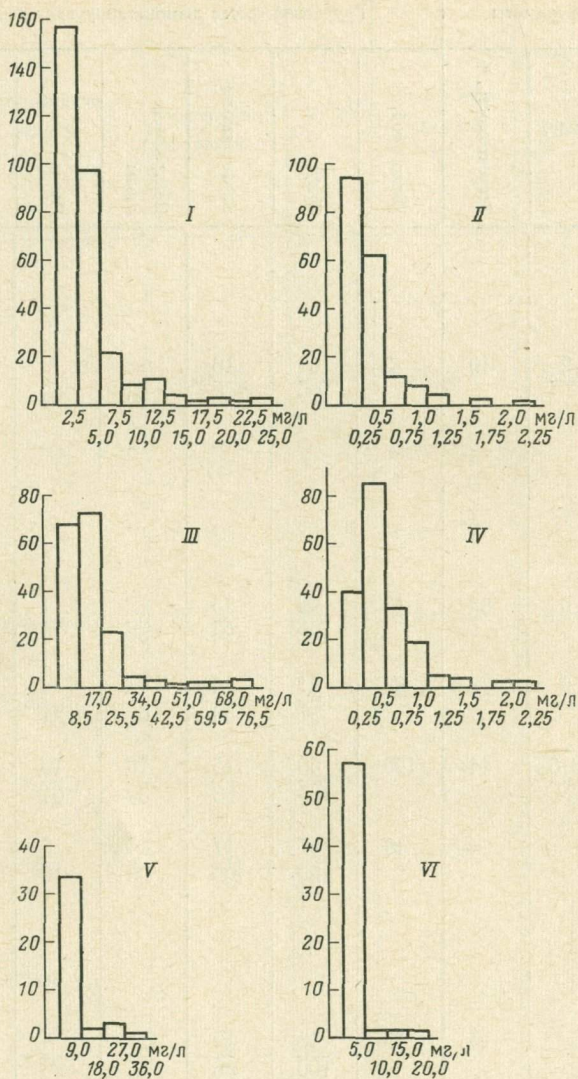


Рис. 10. Гистограммы распределения органических веществ в грунтовых водах

*I* —  $C_{орг}$ ; *II* —  $N_{орг}$ ; *III* —  $C_{орг} : N_{орг}$ ; *IV* —  $O_2 ок. : C_{орг}$ ;  
*V* — органические кислоты; *VI* — нафтеновые кислоты

кислотной природой продукта гидролиза, наличием в нем кислородных мостиков и ОН-групп.

В результате этого интересного исследования Е. Л. Быковой был обнаружен весьма любопытный факт изменения количества и состава органического вещества во времени. Несмотря на применение единой методики накопления органического вещества и использование для адсорбции угля одной и той же фабричной марки, количество собранного вещества в расчете на равные объемы вод в разные годы оказалось различным (в 1957 г. на 18% меньше). При этом концентрация  $C_{орг.}$  в воде в 1957 г. на 40% была выше, чем в 1956 г., что, казалось, должно было бы привести к накоплению относительно большего количества органического вещества. Очевидно, снижение его количества объясняется изменением состава этого вещества. Это вполне возможное объяснение подтверждается рядом других данных, основанных на режимных наблюдениях.

Очень низкой степенью адсорбции на угле и десорбции с него характеризовалось органическое вещество грунтовых вод среднекаменноугольных отложений Подмосковского артезианского бассейна. Из пресного нисходящего родника на правом берегу р. Лопасни было отобрано 1000 л воды (как и в Дагестане), однако из этого количества воды удалось накопить очень мало органического вещества. Проведенное исследование показало, что последнее представляет собой смесь веществ альдегид-кетонного характера, содержащих карбонильную и частично карбоксильную группы. Качественными реакциями в составе органического вещества обнаружены следы углеводов, аминокислоты, амины, пуриновые и пиримидиновые основания. Люминесцентный анализ подтвердил сходство органического вещества воды с веществами гумусового характера.

Для установления физико-химической природы органического вещества был проведен диализ по фракциям. Он проводился в целлофановых мешочках в течение 10 суток и контролировался определениями  $C_{орг.}$  и  $N_{орг.}$ . Было выяснено, что основная часть водорастворенного органического вещества ( $\approx 90\%$ ) проходит через полупроницаемую перегородку, т. е. является низкомолекулярной. В то же время щелочная фракция содержала значительно больше веществ, не проходящих через полупроницаемую перегородку (13,3%), по сравнению с ацетоновой (5,8%). В этом органическом веществе содержание  $N_{орг.}$  составило 66% от первоначального его содержания. По-видимому, органический азот входит в состав наиболее сложных по своей структуре молекул, не проходящих через полупроницаемую перегородку при диализе.

#### МЕЖПЛАСТОВЫЕ НАПОРНЫЕ ВОДЫ ОБЛАСТЕЙ СТОКА

Органические вещества были изучены в водах 16 районов, характеризующих различные артезианские бассейны. В соответствии

с гидрогеологическим районированием территории СССР изученные воды распределены по двум крупнейшим подразделениям: платформенным и горно-складчатым областям [93]. К последним отнесены воды как межгорных артезианских бассейнов, так и воды предгорных прогибов. Содержание органических веществ в изученных районах приводится в табл. 27.

Как видно из табл. 27, содержание органического вещества в подземных водах разных артезианских бассейнов различно: минимальное ( $\leq 2$  мг/л  $C_{орг.}$ ) в водах Терско-Кумского, Прикаспийского и Западно-Сибирского артезианских бассейнов и Камчатки, а максимальное ( $>7$  мг/л  $C_{орг.}$ ) — в водах Львовского, Причерноморского, Западно-Туркменского и Ангаро-Ленского бассейнов и Забайкалья. Азотсодержащие соединения в водах составляют в большинстве случаев сотые—десятые доли органического вещества. Низким относительным содержанием этих соединений (около 0,01) резко отличаются воды Львовского бассейна, где  $C_{орг.}$ ;  $N_{орг.}$  приближается к величинам, характерным для битума (см. табл. 23), так как они приурочены к участкам залегания битуминозных песчаников, чередующихся со слабокарбонатными песчанистыми глинами, пропитанными органическими веществами нефтяного характера [47]. Для этих вод характерно также высокое содержание углерода летучих органических веществ (42—66 мг/л), в несколько раз превышающее содержание  $C_{орг.}$  нелетучих органических веществ.

Для вод большинства бассейнов характерна одинаковая величина  $O_2 ок. : C_{орг.}$  (0,4—0,5), свидетельствующая о нетрансформированном характере нелетучих органических веществ.

В водах всех районов чрезвычайно широко распространены (90—100%) растворимые органические кислоты, определенные прямым методом. Несколько меньшей встречаемостью характеризуются жирные кислоты, летучие с водяным паром (33—100%). Однако и те, и другие кислоты содержатся как в пресных неглубоких водах (Московский бассейн), так и в глубоких соленых водах, рассолах (Западно-Сибирский, Ангаро-Ленский бассейны).

Нафтеновые и высокомолекулярные кислоты распределены весьма неравномерно: в водах ряда бассейнов они не обнаружены или содержатся неповсеместно и в незначительных количествах, но в некоторых районах они имеют высокую встречаемость (78—100%), хотя содержание остается все же невысоким (нафтеновые кислоты  $<1$  мг/л, высокомолекулярные  $<0,4$  мг/л). Аналогичную картину имеет распределение фенолов — в водах Московского, Ангаро-Ленского бассейнов и Камчатки они не обнаружены, однако широко распространены в водах Амударьинского (87%) и Западно-Туркменского (42%) бассейнов, где их содержание достигает 10 мг/л.

В групповом составе люминесцирующих органических веществ для вод абсолютно всех районов наблюдается идентичная картина — большую часть (48—64%) составляют гумусовые и другие

вещества изобутиловой вытяжки, а меньшую часть — битуминозные вещества (смолы) хлороформенной вытяжки. Кислые смолы (рН-3) обычно преобладают над нейтральными (рН-7). Вещества углеводородного характера (масла, углеводороды) занимают меньшее место — их содержание в сумме равно 2—22% от общего количества люминесцирующих веществ.

Изученные артезианские бассейны отличаются между собой геолого-гидрогеологическими условиями, которые, безусловно, влияют на содержание и состав водорастворенных органических веществ.

Статистическая обработка данных анализов органического вещества в 330 пробах показала следующее. Содержание  $C_{орг.}$  нелетучих органических веществ (данные 316 анализов) изменяется от 0,06 до 32,5 мг/л; среднее взвешенное равно 4,1 мг/л (табл. 28). Более широкий размах колебаний наблюдается для  $C_{орг.}$  летучих веществ, содержание которых изменяется от 6 до 121 мг/л при среднем взвешенном 34 мг/л (см. табл. 28). Как видим, количество летучих органических веществ в подземных водах в несколько раз превышает содержание нелетучих (в среднем в 8,5 раза).

Содержание  $N_{орг.}$  (данные 217 анализов) колеблется от 0,03 до 18,8 мг/л, среднее значение составляет 1,25 мг/л (табл. 28). Величина  $C_{орг.} : N_{орг.}$  изменяется в очень широких пределах (0,5—208) при среднем значении 24. Эти колебания свидетельствуют о весьма различном характере органического вещества вод. Так, минимальные значения характеризуют вещества белкового характера, а максимальные — битумного (см. табл. 23). Однако следует отметить, что 98% всех вод имеют величину отношения  $C_{орг.}$  к  $N_{орг.}$  менее 100, что свидетельствует о преобладании в подземных водах веществ небитумного характера. Для 70% изученных вод это отношение составляет <24. Величины такого порядка характерны для органических веществ многих природных объектов — почв, поверхностных вод, осадочных пород. Очевидно, нелетучее водорастворимое органическое вещество имеет генетическую связь с этими объектами.

Величины  $O_2 ок. : C_{орг.}$  изменяются в интервале 0,02—1,84 при среднем взвешенном 0,45. Как указывалось ранее, при значении  $O_2 ок. : C_{орг.}$ , равном приблизительно 0,6, в водах содержится малоизмененное органическое вещество, а при величине, превышающей единицу, органическое вещество более стойко в биохимическом отношении, т. е. более метаморфизовано. Судя по средним данным, а также по накопленной частости, большая часть изученных вод (около 70%) характеризуется органическим веществом первого типа и лишь около 10% вод содержат метаморфизованное органическое вещество ( $O_2 ок. : C_{орг.} > 1$ ). Средняя степень окисляемости органического вещества, вычисленная по приведенной выше формуле Б. А. Скопинцева, равна всего лишь 17%, что подтверждает вывод о нетрансформированном характере нелетучих органических веществ.

Распределение изученных четырех групп органических кислот

Распределение  $C_{орг.}$ ,  $C_{орг. лет.}$ ,  $N_{орг.}$  и величин  $C_{орг.} : N_{орг.}$ ,  $O_{2 ок.} : C_{орг.}$ 

$C_{орг.}$			$C_{орг. лет.}$			$N_{орг.}$	
Интервалы содержания, мг/л	$m$	$w, \%$	Интервалы содержания, мг/л	$m$	$w, \%$	Интервалы содержания, мг/л	$m$
0,06—3,5	213	67	6—20	13	45	0,03—2,10	208
3,5—7,0	59	86	20—40	7	69	2,1—4,2	3
7,0—10,5	15	90	40—60	4	83	4,2—6,3	1
10,5—14,0	17	96	60—80	4	96	6,3—8,4	—
14,0—17,5	5	98	80—100	—	96	8,4—10,5	—
17,5—21,0	3	98,6	100—120	—	96	10,5—12,6	—
21,0—24,5	1	99	120—140	1	100	12,6—14,7	—
24,5—28,0	1	99,2				14,7—16,8	—
28,0—31,5	1	99,6				16,8—18,9	1
31,5—35,0	1	100					
$\bar{x}=4,1$ мг/л; $s=3,86$ ; $v=94\%$			$\bar{x}=34$ мг/л; $s=15,36$ ; $v=45\%$			$\bar{x}=1,25$ мг/л; $s=1,14$ ;	

в межпластовых артезианских водах вне нефтегазовых месторождений

$w, \%$	$C_{орг.} : N_{орг.}$			$O_{2 ок.} : C_{орг.}$		
	Интервалы значений	$m$	$w, \%$	Интервалы значений	$m$	$w, \%$
97,8	0,5—24	146	69	0,02—0,23	26	25
99,0	24—48	42	89	0,23—0,46	40	64
99,5	48—72	11	94	0,46—0,69	15	78
99,5	72—96	7	98	0,69—0,92	13	91
99,5	96—120	2	99	0,92—1,15	5	96
99,5	120—144	—	99	1,15—1,38	1	97
99,5	144—168	1	99,5	1,38—1,61	2	99
99,5	168—192	—	99,5	1,61—1,84	1	100
100	192—216	1	100			
$v=91\%$	$\bar{x}=24$ ; $s=24,86$ ; $v=102\%$			$\bar{x}=0,45$ ; $s=0,25$ ; $v=56\%$		

Таблица 29

Распределение различных органических кислот и фенолов в

Нафтеновые кислоты			Органические кислоты (прямой метод)			Высокомолекуляр
Интервалы содержания, мг/л	$m$	$w, \%$	Интервалы содержания, мг/л	$m$	$w, \%$	Интервалы содержания, мг/л
0,1—1,8	55	84	0,6—40	111	93	0,05—0,06
1,8—3,6	7	95	40—80	4	97	0,06—0,12
3,6—5,4	2	98	80—120	3	99	0,12—0,18
5,4—7,2	—	98	120—160	—	99	0,18—0,24
7,2—9,0	—	98	160—200	—	99	0,24—0,30
9,0—10,8	—	98	200—240	—	99	0,30—0,36
10,8—12,6	1	100	240—280	—	99	0,36—0,42
			280—320	1	100	
$\bar{x}=1,3$ мг/л; $s=1,58$ ; $v=121\%$ Встречаемость 38%			$\bar{x}=26$ мг/л; $s=28,9$ ; $v=111\%$ Встречаемость 93%			$\bar{x}=0,15$ мг/л; $s=0,15$ ; Встречаемость 71%

межпластовых артезианских водах вне нефтегазовых месторождений

ные кислоты		Жирные кислоты, летучие с водяным паром			Фенолы		
$m$	$w, \%$	Интервалы содержания, мг/л	$m$	$w, \%$	Интервалы содержания, мг/л	$m$	$w, \%$
13	52	0,9—100	87	94	0,05—1,5	44	88
1	56	100—200	1	96	1,5—3,0	4	96
—	56	200—300	1	98	3,0—4,5	—	96
3	68	300—400	—	98	4,5—6,0	—	96
3	80	400—500	—	98	6,0—7,5	—	96
—	80	500—600	—	98	7,5—9,0	—	96
5	100	600—700	1	100	9,0—10,5	2	100
$v=100\%$	$\bar{x}=60$ мг/л; $s=66,46$ ; $v=110\%$ Встречаемость 58%			$\bar{x}=1,2$ мг/л; $s=1,78$ ; $v=151\%$ Встречаемость 46%			

в подземных водах показано в табл. 29. Из нее следует, что наиболее распространены в водах органические кислоты, определяемые прямым методом (встречаемость 93%), а наименее — нафтеновые кислоты (встречаемость 38%). Нафтеновые и высокомолекулярные кислоты содержатся в незначительных количествах (первые — единицы миллиграммов на литр, вторые — сотые доли миллиграмма на литр), тогда как жирные кислоты, летучие с водяным паром содержатся в количестве десятков миллиграммов на литр (максимум 672 мг/л).

Фенолы найдены лишь в 46% проб и составляют десятые доли, (реже несколько единиц) миллиграмма на литр.

На рис. 11 показаны гистограммы распределения различных показателей органических веществ, дающие некоторое представление о законе распределения органического вещества в межпластовых артезианских водах.

Таблица 30

**Люминесцирующие органические вещества  
межпластовых артезианских вод**

Групповой состав	Пределы содержания, %	Среднее значение, %	Встречаемость, %
Углеводороды . . . . .	4—37	4	22
Масла . . . . .	5—50	7	28
Кислые смолы . . . . .	2—50	19	88
Нейтральные смолы . . . . .	3—100	16	63
Гумусовые и другие вещества изобутиловой вытяжки . . . . .	20—98	52	99
Органические кислоты . . . . .	6—50	2	11

Характеристика группового состава люминесцирующих органических веществ по данным 281 анализа приведена в табл. 30.

Как следует из табл. 30, половину люминесцирующих веществ в водах составляют вещества гумусового характера, извлекаемые из воды изобутиловым спиртом. Другую половину составляют битумные вещества, извлекаемые хлороформом. Среди них преобладают кислые и нейтральные смолы; масла и углеводороды имеют низкий процент встречаемости (менее 30%) и низкое содержание.

Таким образом, в межпластовых артезианских водах вне нефтегазовых месторождений отмечается в общем незначительное содержание нелетучих органических веществ ( $C_{орг.}$  в среднем 4,1 мг/л), представленных в основном высокомолекулярными кислотами, фенолами, смолами и веществами гумусового характера. Однако в этих водах содержится значительное количество нейтральных и основных летучих органических веществ ( $C_{орг. лет.}$  в среднем равно 34 мг/л), а также низкомолекулярных органиче-

ских кислот, в частности жирных кислот, летучих с водяным паром (60 мг/л).

Определенный интерес представляет сравнение содержания и

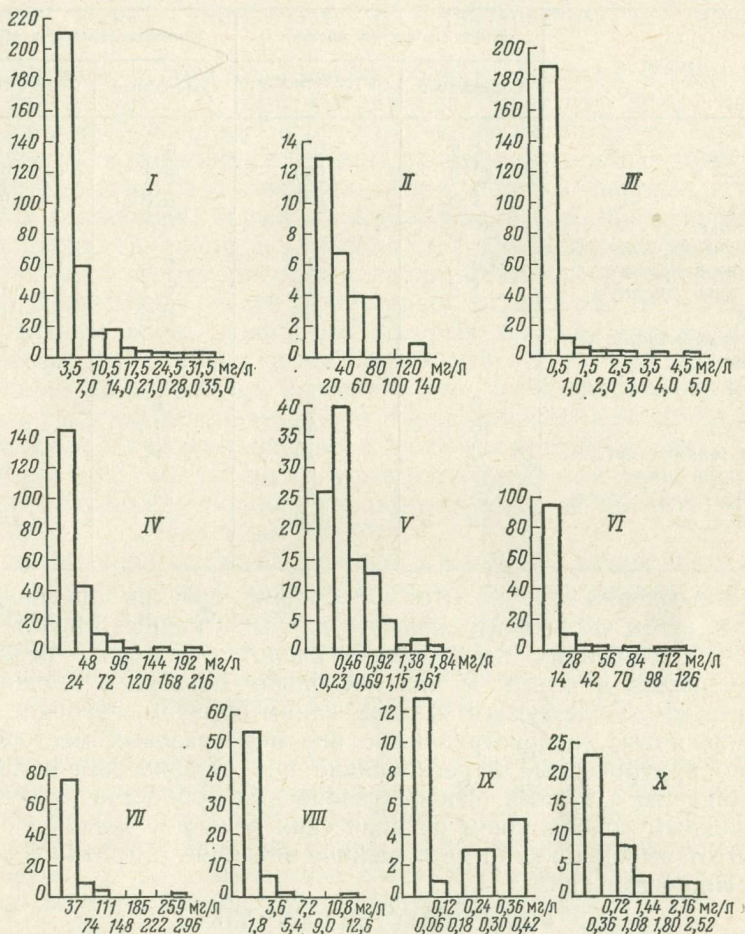


Рис. 11. Гистограммы распределения органических веществ в межпластовых артезианских водах вне нефтегазовых месторождений

I —  $C_{орг.}$ ; II —  $C_{орг. лет.}$ ; III —  $N_{орг.}$ ; IV —  $C_{орг.} : N_{орг.}$ ; V —  $O_2 ок. : C_{орг.}$ ; VI — органические кислоты; VII — жирные кислоты; VIII — нафтен-овые кислоты (турбидиметрический метод); IX — высокомолекулярные кислоты; X — фенолы

состава органических веществ в артезианских водах нефтегазоносных и ненефтегазоносных провинций. Рассмотрение фактических данных по двум выборкам, включающим в первом случае 226 проб, а во втором 141, показало их существенное различие (табл. 31).

Как следует из данных табл. 31, в водах нефтегазоносных

Среднее содержание органических веществ в артезианских водах нефтегазоносных и ненефтегазоносных областей, мг/л

Состав	Нефтегазоносные области		Ненефтегазоносные области	
	Содержание	Встречаемость, %	Содержание	Встречаемость, %
Сорг. нелет. . . . .	3,7	100	4,5	100
Сорг. лет. . . . .	42,0	100	28,1	100
Норг. . . . .	1,32	100	0,31	100
Сорг. : Норг. . . . .	26	—	20	—
Органические кислоты, летучие с паром . . .	69	43	7,6	93
Нафтенновые кислоты . . .	1,5	46	0,1	14
Фенолы . . . . .	1,2	50	0,2	10
Люминесцирующие вещества, %:				
нефтяные углеводороды . . . . .	6	31	0	0
масла . . . . .	10	37	1	5
нафтенновые кислоты . . . . .	3	15	0	0
кислые смолы . . . . .	17	83	22	100
нейтральные смолы . . . . .	13	51	24	95
гумус . . . . .	51	100	53	100

областей содержится значительно больше летучих органических веществ, в том числе нейтральных и кислых (жирных кислот), азотистых соединений, нафтенновых кислот, фенолов, нефтяных углеводородов и масел. В них несколько меньше нелетучих веществ, в том числе гумуса и смол. Таким образом, глубокие артезианские воды, распространенные вне нефтегазовых месторождений, но приуроченные к регионально нефтегазоносным областям, по сравнению с водами ненефтегазоносных областей отличаются повышенным содержанием органических веществ, включая битумные. Этот вывод может иметь важное значение в нефтяной геологии и гидрогеологии.

#### ВОДЫ ОБЛАСТЕЙ РАЗГРУЗКИ

Для многих артезианских бассейнов существуют открытые области разгрузки водоносных горизонтов. Они проявляются в виде восходящих источников, приуроченных к районам выхода пород на земную поверхность, к тектоническим нарушениям, глубоко врезанным долинам рек и др. Дренаж водоносных горизонтов зависит от литологического состава пород, их пористости, трещиноватости, степени раскрытости горизонтов, глубины вреза гидрографической сети и т. п.

Воды области разгрузки, как правило, характеризуют зоны глубокого залегания водоносных горизонтов. Эти воды, прошедшие тот или иной путь от областей питания, а также подвергнутые влиянию высоких температур и давлений, отличаются разнообраз-

ным химическим и газовым составом. Однако во многих случаях к водам, разгружающимся из нижних глубоких зон, примешиваются воды верхней зоны свободного обмена, которые разбавляют глубокие воды, уменьшают их температуру и изменяют состав.

Некоторые особенности имеют области дренажа в гидрогеологических массивах и горно-складчатых областях. Здесь нередко тектонические трещины распространяются на большую глубину и выводят на поверхность глубокие трещинно-жильные воды. Если для артезианских бассейнов платформ типична широкая горизонтальная (пластовая) миграция подземных вод, то для горно-складчатых областей типична глубокая вертикальная миграция вод. Для молодых и омоложенных складчатых областей (Кавказ, Камчатка, Тянь-Шань) часто характерны термальные и углекислые минеральные воды, появление которых обусловлено недавними процессами вулканизма и метаморфизма. Эти предварительные замечания были сделаны в связи с тем, что изученные нами подземные воды областей разгрузки характеризуют как артезианские бассейны различного типа, так и горно-складчатые области и массивы. Следует еще добавить, что в эту группу вод нами включены и воды грязевых вулканов, характеризующие разгрузку глубоких горизонтов в артезианских бассейнах.

Органические вещества изучены в водах 227 восходящих источников, находящихся в различных артезианских бассейнах (Северное Предкавказье, Фергана, Западная Туркмения и др.) и горно-складчатых областях (Копет-Даг, Тянь-Шань, Кавказ, Камчатка). Воды чрезвычайно разнообразны по своему химическому и газовому составу, температуре, условиям залегания и дренажа и т. п.

Естественно, что в каждом районе, характеризующемся своими особыми геолого-гидрогеологическими условиями, содержание органических веществ в водах восходящих источников различно. Оно зависит от обогащенности пород органическим веществом, динамичности вод, их химического состава, температуры и давления, физико-химических и биохимических условий и др.

Наши данные относятся к водам областей разгрузки 11 различных районов, в том числе семи артезианских бассейнов и четырех горно-складчатых областей. Фактические данные по содержанию органических веществ в этих водах приведены в табл. 32, из которой видно, что среднее содержание  $C_{орг.}$  в водах восходящих источников разных районов изменяется от 0,9 (Тянь-Шань) до 32,7 мг/л (Азово-Кубанский бассейн). Во всех районах, где в водах изучалось  $C_{орг.}$  лет., количество нейтральных и основных летучих органических веществ в несколько раз выше, чем нелетучих:  $C_{орг.}$  лет. изменяется в среднем от 16,3 (Западно-Туркменский артезианский бассейн) до 94,8 мг/л (Львовский бассейн). В то же время количество кислых органических летучих веществ соизмеримо с количеством нелетучих веществ: среднее вычисленное (по

## Органические вещества подземных

Артезианские бассейны, массивы, области	Возраст водоносных пород	T, °C	Минерализа- ция, г/л	C <sub>орг.</sub>	
				Число проб	Содержание, мг/л
<i>Артезианские бассейны:</i>					
Львовский	N; P	8—11	0,3—13,5	15	$\frac{2,9-10,0}{6,2}$
<i>Западно-Туркменский:</i>					
источники	N <sub>2</sub>	16—60	22,3—352,7	35	$\frac{1,5-30,7}{10,3}$
грязевые вулканы	N — K(?)	19—27	21,7—306	10	$\frac{11,7-134,5}{45,3}$
Ангаро-Ленский	Є <sub>1</sub>	4—16	1,3—134,2	14	$\frac{4,1-22,8}{9,8}$
<i>Азово-Кубанский:</i>					
источники	N — P	15—26	1,1—16,6	7	$\frac{1,2-95,1}{32,7}$
грязевые вулканы	N — K(?)	16—21	14,1—25,6	7	$\frac{1,3-56,3}{22,4}$
Восточно-Предкавказ- ский (КМВ)	K	12—59	0,6—25	23	$\frac{1,8-56}{6,0}$
Терско-Дагестанский	N; P; K	10—87	0,8—37,3	60	$\frac{0,4-17,4}{4,2}$
Ферганский	N; P; I	17—43	0,6—143,8	15	$\frac{0,28-91,6}{9,4}$
<i>Горно-складчатые об- ласти:</i>					
Копетдагская	K	21—29	0,5—27	14	$\frac{1,1-18,4}{4,7}$
Тянь-Шаньский массив	C	14—53	0,3—0,4	10	$\frac{0,4-1,7}{0,9}$
Камчатская	Q; N; P	65—98	0,2—30,3	18	$\frac{1,1-15,7}{3,4}$

## вод областей разгрузки

C <sub>орг.</sub> лет.		N <sub>орг.</sub>		Летучие жирные кислоты		
Число проб	Содержание, мг/л	Число проб	Содержание, мг/л	Число проб	Содержание, мг/л	Встречаемость, %
3	$\frac{82,0-116,0}{94,8}$	15	$\frac{0,04-0,88}{0,20}$	—	—	—
4	$\frac{0,8-46}{16,3}$	15	$\frac{0,09-4,70}{1,60}$	—	—	—
14	—	6	$\frac{1,0-7,8}{3,5}$	—	—	—
4	$\frac{10,6-48,3}{23,9}$	—	—	—	—	—
—	$\frac{7,9-137,0}{77,3}$	—	—	5	$\frac{36-39}{37,5}$	40
2	$\frac{109-114,2}{116,6}$	—	—	5	$\frac{15-45}{30}$	40
—	—	—	—	1	0	—
—	—	18	$\frac{0,11-0,88}{0,31}$	—	—	—
—	—	8	$\frac{0,09-0,57}{0,28}$	6	$\frac{15-60}{30}$	67
7	$\frac{5,2-206}{51,6}$	4	$\frac{0,15-0,36}{0,22}$	2	0	—
10	$\frac{16,1-29,9}{20,8}$	—	—	—	—	—
3	$\frac{5,7-35,4}{17,4}$	6	$\frac{0,11-0,32}{0,19}$	16	$\frac{1,5-66,0}{23,9}$	93

Артезианские бассейны, массивы, области	Возраст водоносных пород	T, °C	Минерализация, г/л	Органические кислоты (прямой метод)		
				Число проб	Содержание, мг/л	Встречаемость, %
<i>Артезианские бассейны:</i>						
Львовский	N; P	8—11	0,3—13,5	—	—	—
<i>Западно-Туркменский:</i>						
источники	N <sub>2</sub>	16—60	22,3—352,7	4	$\frac{41,4-51,6}{46,3}$	100
грязевые вулканы	N — K(?)	19—27	21,7—306	—	—	—
Ангаро-Ленский	Є <sub>1</sub>	4—16	1,3—134,2	9	$\frac{6-66}{20}$	100
<i>Азово-Кубанский:</i>						
источники	N — P	15—26	1,1—16,6	5	$\frac{17,4-35,4}{28,8}$	100
грязевые вулканы	N — K(?)	16—21	14,1—25,6	5	$\frac{15-68,4}{34,3}$	100
Восточно-Предкавказский (КМВ)	K	12—59	0,6—25	1	8,4	—
Терско-Дагестанский	N; P; K	10—87	0,8—37,3	—	—	—
Ферганский	N; P; I	17—43	0,6—143,8	—	—	—
<i>Горно-складчатые области:</i>						
Колетдагская	K	21—29	0,5—27	7	$\frac{4,8-29,4}{12,5}$	100
Тянь-Шаньский массив	C	14—53	0,3—0,4	—	—	—
Камчатская	Q; N; P	65—98	0,2—30,3	15	$\frac{3,6-15,0}{8,1}$	100

Нафтенные кислоты			Групповой состав люминесцирующих веществ, %					
Число проб	Содержание, мг/л	Встречаемость, %	Число проб	Гумус	Кислые смолы	Нейтральные смолы	Углеводороды	Нафтенные кислоты
—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	$\frac{0,1-12}{2,8}$	61	35	$\frac{47}{100}$	$\frac{24}{100}$	$\frac{8}{37}$	$\frac{19}{77}$	$\frac{2}{1}$
9	$\frac{0,2-40}{5,2}$	100	10	$\frac{55}{90}$	$\frac{24}{90}$	$\frac{9}{30}$	$\frac{12}{50}$	—
—	—	—	14	$\frac{68}{100}$	$\frac{11}{100}$	$\frac{18}{93}$	$\frac{3}{7}$	—
—	—	—	11	$\frac{60}{100}$	$\frac{22}{100}$	$\frac{17}{100}$	$\frac{1}{18}$	—
—	—	—	9	$\frac{50}{100}$	$\frac{28}{100}$	$\frac{17}{89}$	$\frac{5}{11}$	—
21	$\frac{0,1-5,4}{2,0}$	90	1	$\frac{54}{—}$	$\frac{19}{—}$	$\frac{27}{—}$	—	—
21	$\frac{0,2-3,0}{0,8}$	85	—	—	—	—	—	—
14	$\frac{0,1-20}{3,5}$	57	15	$\frac{48}{100}$	$\frac{21}{93}$	$\frac{15}{53}$	$\frac{13}{53}$	$\frac{3}{6}$
7	$\frac{0,1-1,6}{0,8}$	71	13	$\frac{62}{100}$	$\frac{16}{100}$	$\frac{14}{77}$	$\frac{8}{38}$	—
—	—	—	12	$\frac{66}{100}$	$\frac{17}{100}$	$\frac{17}{100}$	—	—
3	0,1	100	19	$\frac{63}{100}$	$\frac{18}{94}$	$\frac{19}{100}$	—	—

содержанию кислот)  $C_{\text{орг.}}$  кислых летучих веществ изменяется от 3,2 (Камчатка) до 18,5 мг/л (Западно-Туркменский бассейн).

Из этих данных следует, что основную долю в составе органического вещества составляют летучие нейтральные и основные соединения. Для наглядности средние данные по содержанию  $C_{\text{орг.}}$  различных веществ в водах областей разгрузки приведены в табл. 33.

Таблица 33

Содержание органического углерода в подземных водах восходящих источников различных районов, мг/л

Районы	$C_{\text{орг.}}$	$C_{\text{орг. лет.}}$	$C_{\text{орг. лет.}}$ кислот. (вычислен.)	$C_{\text{орг. общ.}}$
<i>Артезианские бассейны:</i>				
Азово-Кубанский . . . . .	32,7	77,3	11,5	121,5
Западно-Туркменский . . . . .	10,3	16,3	18,5	45,1
Ангаро-Ленский . . . . .	9,8	23,9	8,0	41,7
Ферганский . . . . .	9,4	—	12,0	—
Иорский и Алазанский (Кавказская складчатая обл.) . . . . .	6,8	—	—	—
Львовский . . . . .	6,2	94,8	—	—
Восточно-Предкавказский . . . . .	6,0	—	3,4	—
Терско-Дагестанский . . . . .	4,2	—	—	—
<i>Складчатые области:</i>				
Копетдагская . . . . .	4,7	51,6	5,0	61,3
Камчатская . . . . .	3,4	17,4	3,2	24,0
Тянь-Шаньская . . . . .	0,9	20,8	—	—
Среднее:	8,6	35,9	8,0	52,5

В этой таблице районы расположены по убыванию содержания  $C_{\text{орг.}}$  в подземных водах. Максимальное содержание  $C_{\text{орг.}}$  и  $C_{\text{орг. общ.}}$  отмечено в Азово-Кубанском бассейне, а минимальное в Тянь-Шаньском гидрогеологическом массиве. Однако из таблицы нельзя сделать вывод о том, что воды областей разгрузки артезианских бассейнов в целом богаче органическим веществом, чем воды горно-складчатых областей, так как, например, в водах Копет-Дага  $C_{\text{орг. общ.}}$  выше, чем в водах Западно-Туркменского бассейна. Высоким содержанием  $C_{\text{орг. лет.}}$  отличаются воды Львовского бассейна, которые по общей сумме  $C_{\text{орг.}}$  (при наличии данных по  $C_{\text{орг. летучих кислот}}$ ), очевидно, будут стоять в одном ряду с водами Азово-Кубанского бассейна. Судя по величинам  $C_{\text{орг.}} : N_{\text{орг.}}$  (в среднем 60), эти воды содержат большое количество органического вещества нефтяной природы.

Интересно заметить, что органическое вещество вод горно-складчатых областей в два-три раза менее окисляемо перманганатом калия, чем органическое вещество вод артезианских бассей-

нов (см. табл. 32), что свидетельствует о менее трансформированном их характере. Кроме того, в этих водах в меньших количествах содержатся органические кислоты, в том числе жирные летучие и нафтеновые, а также фенолы.

Что касается состава люминесцирующих органических веществ, то он в водах всех районов примерно одинаков: гумус 47—68%; кислые смолы 11—28%; нейтральные смолы 6—27%; нефтяные углеводороды 1—9%; нафтеновые кислоты 2—7%.

Содержание  $C_{орг.}$  нелетучих органических веществ в водах областей разгрузки в целом изменяется от 0,3 до 95,1 мг/л (в среднем 8,6 мг/л). Значительно больше (в 4 раза) в них содержится  $C_{орг.}$  летучих нейтральных и основных органических веществ — от 0,8 до 200 мг/л (в среднем 35,9 мг/л). С учетом  $C_{орг.}$  органических кислот (вычисленного по данным содержания низкомолекулярных летучих кислот) в подземных водах содержится в среднем 52,5 мг/л ( $8,6 + 35,9 + 8$  мг/л) органического углерода или около 105 мг/л ( $52,5 \times 2$ ) органического вещества. Как следует из величин  $C_{орг.}$  разных групп органических веществ, все органическое вещество в целом на 16% представлено нелетучими соединениями, на 69% летучими нейтральными и основными и на 15% летучими органическими кислотами.

Содержание  $N_{орг.}$  в водах областей разгрузки изменяется от 0,04 до 4,70 мг/л (в среднем 0,68 мг/л). Отношение  $C_{орг.}$  к  $N_{орг.}$ , колеблющееся в очень широких пределах (1,4—175), свидетельствует о весьма различном количестве азотсодержащих соединений в органическом веществе подземных вод. Низкие величины  $C_{орг.} : N_{орг.}$  характеризуют малоизмененное органическое вещество, а высокие — метаморфизованное вещество битумного характера. Распределение величин  $C_{орг.} : N_{орг.}$  показывает, что последних веществ в водах содержится значительно меньше, чем первых (см. табл. 34).

Величины отношений  $O_2$  ок. к  $C_{орг.}$  изменяются в интервале 0,02—5,7 при среднем 0,9. Судя по средней величине этого отношения, органическое вещество в целом является стойким в биохимическом отношении и окисляется перманганатом калия на 34%.

Распределение содержаний  $C_{орг.}$  и  $N_{орг.}$ , а также величин  $C_{орг.} : N_{орг.}$  и  $O_2$  ок. :  $C_{орг.}$  приведено в табл. 34.

В водах областей разгрузки содержатся различные органические кислоты, распределение которых показано в табл. 35. Среди них преобладают летучие и нелетучие низкомолекулярные кислоты, особенно летучие жирные кислоты, так как величины их содержания сопоставимы с количеством кислот, определенных прямым методом, но при меньшей встречаемости. Фенолы в водах областей разгрузки содержатся в небольших количествах — от 0,05 до 1,45 мг/л (в среднем 0,45 мг/л) и не во всех водах (встречаемость 59%).

Гистограммы распределения органических веществ в подземных водах областей разгрузки показаны на рис. 12.

Распределение содержаний  $C_{орг.}$ ,  $C_{орг. лет.}$ ,  $N_{орг.}$  и величин  $C_{орг.} : N_{орг.}$ 

$C_{орг.}$			$C_{орг. лет.}$			$N_{орг.}$
Интервалы содержаний, мг/л	$m$	$w, \%$	Интервалы содержаний, мг/л	$m$	$w, \%$	Интервалы содержаний, мг/л
0,28—11	186	86	0,8—32	31	69	0,04—0,66
11—22	19	90	32—64	8	86	0,66—1,32
22—33	5	97	64—96	2	91	1,32—1,98
33—44	1	98	96—128	2	95	1,98—2,64
44—55	—	98	128—160	1	98	2,64—3,30
55—66	2	99	160—192	—	98	3,30—3,96
66—77	—	99	192—224	1	100	3,96—4,62
77—88	—	99				4,62—5,28
88—99	2	100				
$\bar{x}=8,6$ мг/л; $s=10,82$ ; $v=125\%$			$\bar{x}=35,9$ мг/л; $s=39,56$ ; $v=110\%$			$\bar{x}=0,68$ мг/л; $s=$

и  $O_2$  ок. :  $C_{орг.}$  в подземных водах областей разгрузки

		$C_{орг.} : N_{орг.}$			$O_2$ ок. : $C_{орг.}$		
$m$	$w, \%$	Интервалы значений	$m$	$w, \%$	Интервалы значений	$m$	$w, \%$
50	73	1,4—25	53	78	0,02—0,8	46	66
11	89	25—50	7	88	0,8—1,6	13	80
4	95	50—75	5	95	1,6—2,4	7	95
1	97	75—100	1	97	2,4—3,2	1	97
—	97	100—125	—	97	3,2—4,0	1	98
1	98	125—150	1	98	4,0—4,8	—	98
—	98	150—175	1	100	4,8—5,6	—	98
1	100				5,6—6,4	1	100
$0,75$ ; $v=111\%$		$\bar{x}=24$ ; $s=27,39$ ; $v=112\%$			$\bar{x}=0,9$ ; $s=0,91$ ; $v=103\%$		

Распределение различных органических кислот и

Жирные кислоты, летучие с водяным паром			Органические кислоты (прямой метод)			Нафтеновые
Интервалы содержаний, мг/л	$m$	$w, \%$	Интервалы содержаний, мг/л	$m$	$w, \%$	Интервалы содержаний, мг/л
1,5—12	6	28	3,6—10	16	39	0,1—2,8
12—24	6	57	10—20	12	68	2,8—5,6
24—36	4	76	20—30	4	78	5,6—8,4
36—48	1	81	30—40	3	85	8,4—11,2
48—60	3	95	40—50	2	90	11,2—14,0
60—72	1	100	50—60	2	95	14,0—16,8
			60—70	2	100	16,8—19,6
						19,6—22,4
$\bar{x}=25,6$ мг/л; $s=18,19$ ; $v=71\%$ Встречаемость 70%			$\bar{x}=20,1$ мг/л; $s=16,94$ ; $v=85\%$ Встречаемость 100%			$\bar{x}=2,3$ мг/л; $s=$ Встречаемость

фенолов в подземных водах областей разгрузки

кислоты		Высокомолекулярные кислоты			Фенолы		
$m$	$w, \%$	Интервалы содержаний, мг/л	$m$	$w, \%$	Интервалы содержаний, мг/л	$m$	$w, \%$
43	82	0,01—0,08	21	70	0,05—0,25	7	33
7	96	0,08—0,16	—	70	0,25—0,5	5	57
—	96	0,16—0,24	2	76	0,5—0,75	7	90
—	96	0,24—0,32	2	83	0,75—1,00	1	95
1	98	0,32—0,40	4	96	1,00—1,25	—	95
—	98	0,40—0,48	—	96	1,25—1,50	1	100
—	98	0,48—0,56	1	100			
1	100						
$3,19$ ; $v=139\%$ 67%		$\bar{x}=0,12$ мг/л; $s=0,14$ ; $v=120\%$ Встречаемость 61%			$\bar{x}=0,45$ мг/л; $s=0,30$ ; $v=67\%$ Встречаемость 59%		

Характеристика группового состава люминесцирующих органических веществ по данным 124 анализов приводится в табл. 36 и на рис. 13.

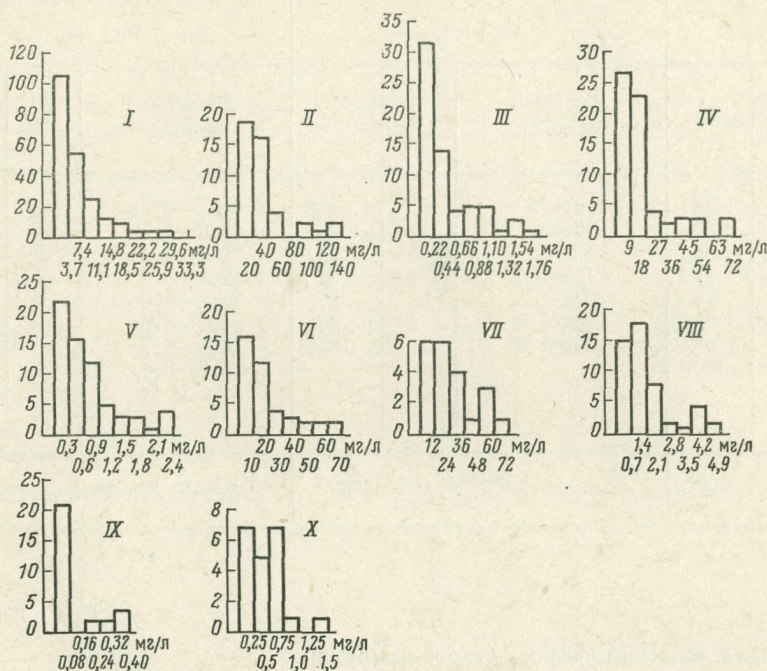


Рис. 12. Гистограммы распределения органических веществ в водах областей разгрузки (условные обозначения см. на рис. 11)

Таблица 36

**Люминесцирующие органические вещества подземных вод  
областей разгрузки, %**

Групповой состав	Пределы содержания	Среднее значение	Встречаемость
Углеводороды . . . . .	6—50	9	36
Кислые смолы . . . . .	5—56	19	97
Нейтральные смолы . . . . .	3—50	14	71
Гумус . . . . .	12—90	57	100
Органические кислоты . . . . .	10—43	1	1

Как видно из табл. 36, больше половины люминесцирующих органических веществ представлено гумусом. Третью часть составляют смолы, среди которых преобладают кислые. Нефтяные угле-

водороды и высокомолекулярные органические кислоты распространены мало.

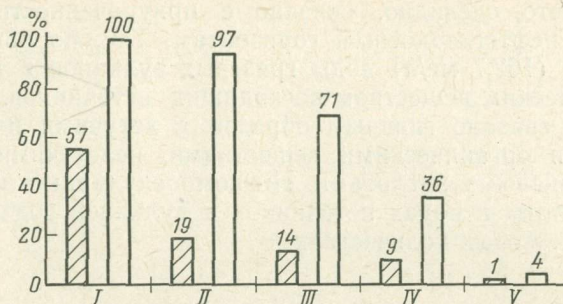


Рис. 13. Групповой состав люминесцирующих органических веществ в водах областей разгрузки

1 — содержание (в % от суммы); 2 — распространенность, %; I — гумусовые вещества; II — кислые смолы; III — нейтральные смолы; IV — углеводороды; V — нефтенные кислоты

Таблица 37

Содержание органических веществ в подземных водах грязевых вулканов Азово-Кубанского и Западно-Туркменского бассейнов, мг/л

Состав	Число анализов	Пределы содержаний	Среднее взвешенное содержание	Средне-квadratic. отклонение	$\nu$ , %	Встречаемость, %
Сорг. . . . .	17	1,3—134,5	37,1	34,97	94	100
Сорг. лет. . . . .	2	109,0—114,2	111,6	—	—	100
Норг. . . . .	6	1,0—7,8	3,3	1,76	53	100
Сорг. : Норг. . . . .	6	2,2—32,9	21	9,26	43	—
О <sub>2</sub> ок. : Сорг. . . . .	2	0,3—1,0	0,6	—	—	—
<b>Кислоты:</b>						
жирные, летучие с паром . . . . .	5	15—45	30	—	—	—
органические . . . . .	5	15—68,4	35	20,17	57	100
нефтенные . . . . .	9	0,2—40	8,4	9,38	111	100
высокомолекулярные	9	0,03—0,05	0,05	—	—	—
<b>Люминесцирующие вещества, %:</b>						
гумус . . . . .	19	22—100	53	—	—	95
кислые смолы . . . . .	19	7—74	26	—	—	95
нейтральные смолы	19	5—45	13	—	—	58
нефтяные углеводороды . . . . .	19	15—40	8	—	—	31

Примечание. Органические кислоты определены прямым методом.

В водах грязевых вулканов содержится значительно больше органического вещества, чем в водах восходящих источников (табл. 37), что, очевидно, связано с приуроченностью грязевых вулканов к нефтегазоносным горизонтам. Так, по общему содержанию  $C_{орг.}$  (162,7 мг/л) воды грязевых вулканов в три раза богаче органическим веществом восходящих источников. Причем это превышение связано главным образом с летучими нейтральными и основными органическими веществами, нелетучими соединениями и нафтеновыми кислотами. Низкомолекулярные летучие и нелетучие кислоты в водах источников и вулканов содержатся примерно в одинаковых количествах.

## ГЛАВА V

### ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Особое место в системе природных вод В. И. Вернадский отводил водам нефтяных месторождений, имеющим специфический химический состав, в том числе содержащим органические вещества и газы. «В этих водах, — писал он, — растворены органические кислоты, к сожалению, не изученные даже химически в достаточной степени. По-видимому, часть этих кислот принадлежит к ряду жирных кислот, но часть является своеобразными стойкими соединениями, может быть, связанными с нафтенами и с теми своеобразными циклическими углеводородами, которые характерны для некоторых нефтей» [56, с. 453]. Как известно, В. И. Вернадский специфику вод нефтяных месторождений связывал с взаимодействием между водами и нефтями. В этом случае важное значение имеет пространственно-геологическое отношение вод к нефтяным залежам. В нефтегазопромысловой гидрогеологии выделяют обычно контурные воды (краевые или подошвенные), законтурные воды и верхние (или нижние) воды, приуроченные к чисто водоносным пластам, залегающим выше (или ниже) нефтегазоносного пласта. В соответствии с этой классификацией все изученные нами воды нефтяных месторождений подразделены на три группы: приконтурные, законтурные и непродуктивных горизонтов.

Для вод первой группы характерна их непосредственная связь (взаимодействие) с нефтяной залежью. Эти воды какое-то время находились в контакте с нефтью, которые при анализе отделялись от нефти. В момент прохождения воды и нефти по стволу скважины они образовывали эмульсию, которая в соответствии с составом нефти сохранялась то или иное время. Таким образом, для приконтурных вод характерен непосредственный контакт с нефтью, что, естественно, отражается на количестве и качестве водорастворенных органических веществ. Воды законтурные и непродуктив-

ных горизонтов такого контакта с нефтью не имели, поэтому нет оснований связывать содержащиеся в них органические вещества с непосредственным растворением нефти, хотя нельзя не учитывать имеющие место диффузионные процессы.

В отдельную группу выделены воды чисто газовых месторождений, так как геохимия газов имеет свои особенности, влияющие на содержание и состав водорастворенных органических веществ.

Помимо влияния пространственного размещения вод и нефтей на содержание органического вещества в воде, важную роль играет также состав нефти. Отдельно рассмотрены воды месторождений так называемых газорастворенных нефтей (конденсатов) Западного Предкавказья (газоконденсатные залежи Каневско-Челбасской зоны). Эти нефти отличаются от «нормальных» нефтей незначительным содержанием или отсутствием в их составе тяжелых фракций (смола, масел) и преобладанием наиболее легких нефтяных компонентов [97]. Последние, как известно, наиболее растворимы в воде.

### ПРИКОНТУРНЫЕ ВОДЫ

В приконтурных водах (по данным 343 анализов) содержится от 1,3 до 212,5 мг/л  $C_{орг.}$  нелетучих органических веществ (в среднем 26,5 мг/л). Значительно больше найдено нейтральных и основных летучих веществ — от 5,5 до 308 мг/л (в среднем по 28 анализам 95 мг/л). В сумме  $C_{орг.}$  нелетучих и летучих нейтральных и основных веществ в среднем составляет 121,5 мг/л. Если же учесть еще  $C_{орг.}$  летучих кислот (40—50% от суммы жирных кислот, летучих с водяным паром), то общая величина  $C_{орг.}$  составит около

Распределение  $C_{орг.}$ ,  $C_{орг. лет.}$ ,  $N_{орг.}$  и величин  $C_{орг.} : N_{орг.}$ ;

$C_{орг.}$			$C_{орг. лет.}$			$N_{орг.}$	
Интервалы содержания, мг/л	<i>m</i>	$\omega, \%$	Интервалы содержания, мг/л	<i>m</i>	$\omega, \%$	Интервалы содержания, мг/л	<i>m</i>
1,3—22,5	237	69	5,5—50	10	35	0,03—1,0	97
22,5—45,0	59	86	50—100	9	68	1—2	38
45,0—67,5	19	92	100—150	4	82	2—3	9
67,5—90,0	9	93	150—200	2	89	3—4	7
90,0—112,5	11	97	200—250	—	89	4—5	3
112,5—135,0	2	97,8	250—300	2	96	5—6	—
135,0—157,5	3	98	300—350	1	100	6—7	2
157,5—180,0	3	99				7—8	—
180,0—202,5	1	99,7				8—9	1
202,5—225,0	1	100					
$\bar{x} = 26,5$ мг/л; $s = 30,95$ ; $v = 116\%$			$\bar{x} = 95$ мг/л; $s = 81,56$ ; $v = 85\%$			$\bar{x} = 1,2$ мг/л; $s =$ $v = 103\%$	

370 мг/л или в среднем приблизительно 750 мг/л органических веществ. Максимальное содержание суммы органических веществ в приконтурных водах может достигать 4,5 г/л, а минимальное составляет 20 мг/л.

Органический азот содержится в количестве 0,03—8,80 мг/л (в среднем по 157 анализам 1,20 мг/л). Отношение  $C_{орг.}$  к  $N_{орг.}$  изменяется от 2 до 319 (в среднем 38), что в целом свидетельствует о небольшой доле азотсодержащих соединений в составе органического вещества приконтурных вод. Органическое вещество этих вод окисляется перманганатом калия в среднем на 25%. Распределение величин содержания  $C_{орг.}$ ,  $C_{орг. лет.}$ ,  $N_{орг.}$  и значений  $C_{орг.} : N_{орг.}$ ,  $O_2 ок. : C_{орг.}$  приведено в табл. 38.

Большую часть органических веществ приконтурных вод составляют органические кислоты. Среди последних преобладают кислоты, летучие с водяным паром, содержание которых достигает 3,5 г/л (в среднем 510 мг/л). По данным газохроматографического метода анализа, жирные кислоты в основном представлены низкомолекулярными муравьиной и уксусной кислотами. Высокомолекулярные и нафтеновые кислоты содержатся в незначительных количествах (первые — десятые доли миллиграмма на литр, в среднем 0,2 мг/л, а вторые — единицы миллиграммов на литр, в среднем 4,1 мг/л). Фенолы также характеризуются низкими содержаниями — от 0,5 до 2 мг/л (в среднем 1,2 мг/л) при малой встречаемости (25%). Распределение органических кислот и фенолов в приконтурных водах показано в табл. 39, а гистограммы распределения органических веществ в последних приведены на рис. 14.

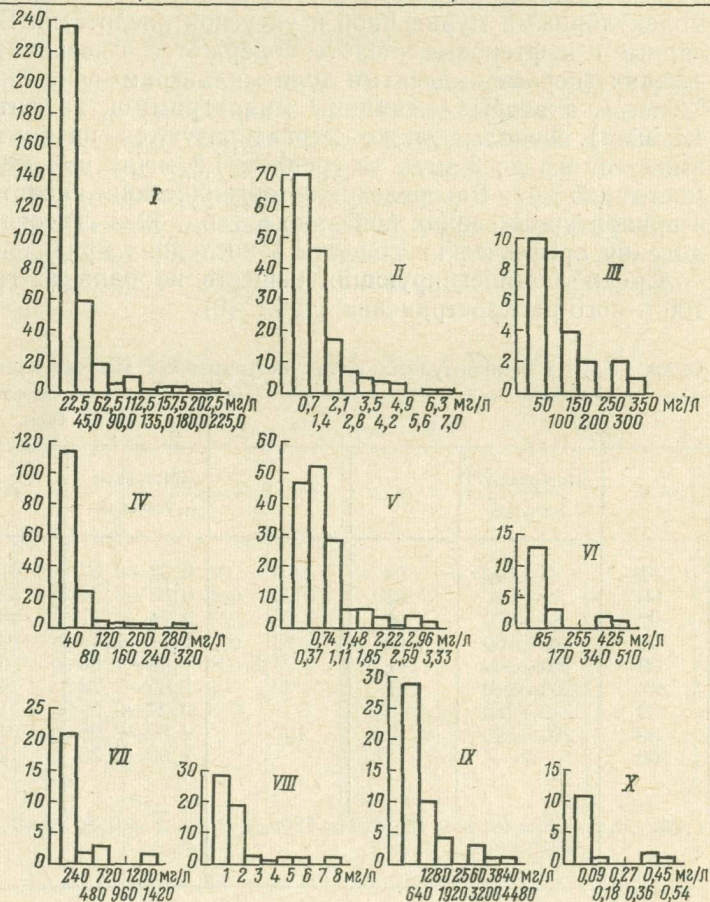
Среди люминесцирующих веществ не одна из групп не имеет 100%-ного распространения (табл. 40).

Таблица 38  
 $O_2 ок. : C_{орг.}$  в приконтурных водах нефтегазовых месторождений

$\omega, \%$	$C_{орг.} : N_{орг.}$			$O_2 ок. : C_{орг.}$		
	Интервалы значений	<i>m</i>	$\omega, \%$	Интервалы значений	<i>m</i>	$\omega, \%$
61	2—40	114	76	0,02—0,37	47	32
86	40—80	24	93	0,37—0,74	52	66
92	80—120	4	96	0,74—1,11	28	84
96	120—160	3	98	1,11—1,48	6	88,5
98	160—200	1	98,5	1,48—1,85	6	93
98	200—240	1	99	1,85—2,22	4	95
99	240—280	—	—	2,22—2,59	1	96
99	280—320	2	100	2,59—2,96	4	99,5
100				2,96—3,33	2	100
1,24;	$\bar{x} = 40$ ; $s = 43,5$ ; $v = 114\%$			$\bar{x} = 0,7$ ; $s = 0,63$ ; $v = 89\%$		

Распределение органических кислот и фенолов в

Нафтеновые кислоты			Органические кислоты (прямой метод)			Высокомолекулярные	
Интервалы содержания, мг/л	<i>m</i>	$\omega$ , %	Интервалы содержания, мг/л	<i>m</i>	$\omega$ , %	Интервалы содержания, мг/л	<i>m</i>
0,1—5	52	87	10,2—650	19	95	0,05—0,13	12
5—10	4	94,5	650—1300	—	95	0,13—0,26	—
10—15	—	94,5	1300—1950	—	95	0,26—0,39	—
15—20	3	98,5	1950—2600	—	95	0,39—0,52	3
20—25	—	98,5	2600—3250	—	95	0,52—0,65	—
25—30	—	98,5	3250—3700	1	100	0,65—0,78	1
30—35	1	100					
$\bar{x} = 4,1$ мг/л; $s = 5$ ; $v = 122\%$ Встречаемость 66%			$\bar{x} = 487,2$ мг/л; $s = 685,2$ ; $v = 140\%$ Встречаемость 100%			$\bar{x} = 0,20$ мг/л; $s =$ $v = 95\%$ Встречаемость 36%	



приконтурных водах нефтегазовых месторождений

кислоты	Жирные кислоты, летучие с водяным паром			Фенолы		
	$\omega$ , %	Интервалы содержания, мг/л	<i>m</i>	$\omega$ , %	Интервалы содержания, мг/л	<i>m</i>
75	6—600	25	86	0,5—2,1	5	71,5
75	600—1200	1	89	2,1—4,2	—	71,5
75	1200—1800	2	96	4,2—6,3	1	86
94	1800—2400	—	96	6,3—8,4	—	86
94	2400—3000	—	96	8,4—10,5	1	100
100	3000—3600	1	100			
0,19	$\bar{x} = 520$ мг/л; $s = 614,8$ ; $v = 120\%$ Встречаемость 82%			$\bar{x} = 3,0$ мг/л; $s = 3,4$ ; $v = 113\%$ Встречаемость 54%		

Как видно из табл. 40, гумусовые вещества в приконтурных водах хотя и преобладают над другими группами люминесцирующих веществ, взятых в отдельности, однако уступают сумме битумной (хлороформенной) вытяжки. Обращают также на себя внимание сравнительно высокое содержание и встречаемость углеводородной фракции битумной вытяжки. Таким образом, пониженное содержание (менее половины от суммы) гумусовых веществ и сравнительно высокое количество углеводородов — специфические особенности группового состава люминесцирующих веществ приконтурных вод.

Таблица 40

Люминесцирующие вещества приконтурных вод

Групповой состав	Содержание, %	Встречаемость, %
Гумусовые и другие вещества изобутиловой вытяжки . . . . .	37	97
Кислые смолы . . . . .	24	81
Углеводороды . . . . .	15	53
Нейтральные смолы . . . . .	13	53
Нафтеновые кислоты . . . . .	8	21
Масла . . . . .	3	13

Рис. 14. Гистограммы распределения органических веществ в приконтурных водах нефтегазовых месторождений

I —  $C_{орг}$ ; II —  $N_{орг}$ ; III —  $C_{орг. лет.}$ ; IV — C:N; V —  $O_2 ок.: C_{орг.}$ ; VI — органические кислоты; VII — жирные кислоты; VIII — нафтеновые кислоты (турбидиметрический метод); IX — нафтеновые кислоты (объемный метод); X — высокомолекулярные кислоты.

### ЗАКОНТУРНЫЕ ВОДЫ

В законтурных водах различных нефтегазоносных бассейнов, по данным 86 анализов, содержится от 0,57 до 126,8 мг/л  $C_{орг.}$  нелетучих органических веществ (в среднем 15,4 мг/л). Углерод летучих веществ определен лишь в 15 пробах, где его содержание изменяется в меньших пределах (от 4,5 до 62 мг/л), но при большем средневзвешенном значении (25 мг/л) по сравнению с  $C_{орг.}$ . В сумме углерод летучих и нелетучих веществ в среднем составляет 40 мг/л, однако с учетом летучих кислот (в среднем 196 мг/л) общее среднее содержание  $C_{орг.}$  в законтурных водах можно оце-

Распределение  $C_{орг.}$ ,  $C_{орг. лет.}$ ,  $N_{орг.}$  и величин  $C_{орг.} : N_{орг.}$ ;

$C_{орг.}$			$C_{орг. лет.}$			$N_{орг.}$	
Интервалы содержания, мг/л	$m$	$\omega$	Интервалы содержания, мг/л	$m$	$\omega$	Интервалы содержания, мг/л	$m$
0,57—17	75	87	4,5—12	2	14	0,07—0,7	31
17—34	6	94	12—24	6	57	0,7—1,4	2
34—51	—	94	24—36	4	85	1,4—2,1	2
51—68	—	94	36—48	1	93	2,1—2,8	—
68—85	1	95	48—60	—	93	2,8—3,5	—
85—102	1	96	60—72	1	100	3,5—4,2	—
102—119	2	99				4,2—4,9	1
119—136	1	100					
$\bar{x} = 15,4$ мг/л; $s = 22,63$ ; $v = 147\%$			$\bar{x} = 25$ мг/л; $s = 14,73$ ; $v = 59\%$			$\bar{x} = 0,6$ мг/л; $s =$ $v = 122\%$	

Распределение органических кислот и фенолов в

Нафтенновые кислоты			Органические кислоты (прямой метод)			Высокомолекулярные	
Интервалы содержания, мг/л	$m$	$\omega, \%$	Интервалы содержания, мг/л	$m$	$\omega, \%$	Интервалы содержания, мг/л	$m$
0,1—7	18	82	9—167	11	84	0,05—0,47	7
7—14	1	86	167—334	1	92	0,47—0,94	2
14—21	2	95	334—501	—	92	0,94—1,41	—
21—28	—	95	501—668	—	92	1,41—1,88	—
28—35	—	95	668—835	1	100	1,88—2,35	1
35—42	1	100					
$\bar{x} = 6,6$ мг/л; $s = 8,16$ ; $v = 123\%$ Встречаемость 58%			$\bar{x} = 152$ мг/л; $s = 178$ ; $v = 117\%$ Встречаемость 100%			$\bar{x} = 0,53$ мг/л; $s =$ $v = 105\%$ Встречаемость 58%	

нить ориентировочно цифрой 140 мг/л, что в пересчете на органическое вещество составит не менее 250 мг/л. Максимальное содержание летучих и нелетучих органических веществ достигает 1270 мг/л, из них последние составляют примерно 20%, а остальная часть падает на летучие нейтральные и кислые соединения.

Содержание  $N_{орг.}$  в законтурных водах изменяется от 0,07 до 4,37 мг/л (среднее по 36 анализам 0,6 мг/л). Отношение  $C_{орг.}$  к  $N_{орг.}$  колеблется в широких пределах — от 0,5 до 145 (среднее 23). Этот диапазон свидетельствует о чрезвычайно большом различии в содержании азотсодержащих органических соединений: в некоторых водах их количество такое же, как и в белковых сое-

$O_2$  ок. :  $C_{орг.}$  в законтурных водах нефтегазовых месторождений

Таблица 41

$\omega$	$C_{орг.} : N_{орг.}$			$O_2 ок. : C_{орг.}$		
	Интервалы значений	$m$	$\omega$	Интервалы значений	$m$	$\omega$
86	0,5—23	28	78	0,16—0,50	18	37
91	23—46	5	91	0,50—0,84	18	75
97	46—69	1	94	0,84—1,18	7	89
97	69—92	—	94	1,18—1,52	3	96
97	92—115	—	94	1,52—1,86	1	98
97	115—138	1	97	1,86—2,20	—	98
100	138—161	1	100	2,20—2,54	1	100
0,73;	$\bar{x} = 23$ мг/л; $s = 29,83$ ; $v = 128\%$			$\bar{x} = 0,69$ мг/л; $s = 0,41$ ; $v = 59\%$		

законтурных водах нефтегазовых месторождений

Таблица 42

кислоты	Жирные кислоты, летучие с водяным паром			Фенолы		
	$\omega, \%$	Интервалы содержания, мг/л	$m$	$\omega, \%$	Интервалы содержания, мг/л	$m$
70	6—203	9	82	0,10—0,27	2	40
90	203—406	1	91	0,27—0,54	—	40
90	406—609	—	91	0,54—0,81	1	60
90	609—812	—	91	0,81—1,08	2	100
100	812—1015	1	100			
0,55;	$\bar{x} = 196$ мг/л; $s = 233,7$ ; $v = 119\%$ Встречаемость 69%			$\bar{x} = 0,57$ мг/л; $s = 0,36$ ; $v = 63\%$ Встречаемость 62%		

динениях, а в других очень мало, как в битумных веществах. Отношение  $O_2$  ок. к  $C_{орг.}$  изменяется от 0,16 до 2,4, в среднем составляя 0,7 (средняя степень окисляемости 25%). Распределение величин содержания  $C_{орг.}$ ,  $C_{орг. лет.}$ ,  $N_{орг.}$  и значений  $C_{орг.} : N_{орг.}$ ,  $O_2$  ок. :  $C_{орг.}$  показано в табл. 41.

Выше указывалось о преобладании в составе органического вещества летучих кислот. Однако встречаемость их составляет

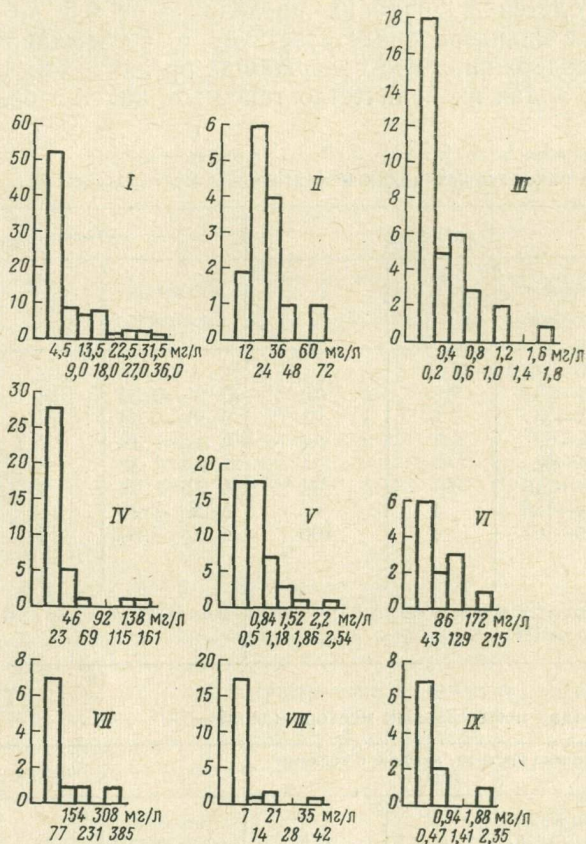


Рис. 15. Гистограммы распределения органических веществ в законтурных водах нефтегазовых месторождений (условные обозначения см. на рис. 12)

всего 69%, тогда как органические кислоты, определенные прямым методом и включающие в себя нелетучие и летучие кислоты, найдены в 100% проанализированных проб. Это свидетельствует о наличии в водах нелетучих кислот. Величина отношения среднего содержания летучих кислот к среднему содержанию растворимых кислот, определенных прямым методом, больше единицы. По мнению Е. Л. Быковой [87], это связано с возможностью расщепления

части органического вещества до летучих кислот в условиях кислого гидролиза.

Очевидно, нелетучие кислоты состоят в основном из низкомолекулярных их представителей, так как высокомолекулярных кислот в водах содержится очень мало — от 0,05 до 2,1 мг/л (в среднем 0,5 мг/л) при встречаемости 58% (табл. 42). Нафтеновых кислот, также являющихся высокомолекулярными кислотами, турбидиметрическим методом определено до 40 мг/л (в среднем 6,6 мг/л) при встречаемости 58% (см. табл. 42).

Среди нелетучих веществ небольшую долю составляют и фенолы, количество которых изменяется от 0,1 до 1,0 мг/л (встречаемость 62%). Гистограммы распределения органических веществ в законтурных водах показаны на рис. 15.

Люминесцирующие органические соединения представлены гумусом (50%), смолами (37%), маслами и углеводородами (13%) и нафтеновыми кислотами (2%).

Таким образом, законтурные воды нефтегазовых месторождений содержат значительные количества органических низкомолекулярных летучих и нелетучих кислот, составляющих большую часть суммы растворенных органических веществ. Высокомолекулярные кислоты, фенолы, смолы, гумус и другие нелетучие соединения составляют небольшую долю.

#### ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ НЕПРОДУКТИВНЫХ ГОРИЗОНТОВ

В водах непродуктивных горизонтов нефтяных месторождений (по данным 75 анализов) содержится от 0,8 до 59 мг/л  $C_{орг.}$  нелетучих веществ (в среднем 13 мг/л) и от 0,3 до 42 мг/л  $C_{орг. лет.}$  (в среднем 12 мг/л). Как видим, содержание нелетучих и летучих нейтральных и основных органических веществ в этих водах почти одинаково. С учетом  $C_{орг. летучих}$  кислот (в среднем 35—40 мг/л) общее количество органических веществ в водах непродуктивных горизонтов в среднем составляет не менее 120 мг/л, а максимальное достигает 400—500 мг/л.

Содержание  $N_{орг.}$  в этих водах изменяется от 0,03 до 2,05 мг/л (в среднем 0,64 мг/л). Отношение  $C_{орг.}$  к  $N_{орг.}$  свидетельствует о наличии в водах качественно различных веществ — от белковых (около 3) до битуминозных (более 50). Распределение  $C_{орг.}$  и  $N_{орг.}$  в водах непродуктивных горизонтов приведено в табл. 43.

Растворимые органические кислоты, определенные прямым методом, содержатся во всех проанализированных водах в количестве, достигающем 500 мг/л при средней величине 67,2 мг/л. Количество жирных кислот колеблется от 0,6 до 220 мг/л при среднем значении 93,3 мг/л (встречаемость 63%). Нафтеновые кислоты, определенные турбидиметрическим методом, как и жирные, не имеют 100%-ного распространения. Содержания их в целом незначительны — от 0,1 до 5 мг/л (в среднем 1,4 мг/л). Высокомолеку-

Распределение  $C_{орг.}$ ,  $C_{орг. лет.}$ ,  $N_{орг.}$  и величин  $C_{орг.} : N_{орг.}$ 

$C_{орг.}$			$C_{орг. лет.}$		
Интервалы содержаний, мг/л	$m$	$\omega, \%$	Интервалы содержаний, мг/л	$m$	$\omega, \%$
0,83—8,0	37	54	0,3—8	5	35
8—16	9	67	8—16	7	80
16—24	11	84	16—24	1	93
24—32	6	92	24—32	—	93
32—40	2	95	32—40	—	93
40—48	2	98	40—48	1	100
48—56	—	98			
56—64	1	100			
$\bar{x} = 13,0$ мг/л; $s = 11,92$ ; $v = 91\%$			$\bar{x} = 12,0$ мг/л; $s = 10,05$ ; $v = 84\%$		

в водах непродуктивных горизонтов нефтегазовых месторождений

$N_{орг.}$			$C_{орг.} : N_{орг.}$		
Интервалы содержаний, мг/л	$m$	$\omega, \%$	Интервалы значений	$m$	$\omega, \%$
0,03—0,35	16	55	1,9—12	13	45
0,35—0,70	5	72	12—24	9	70
0,70—1,05	—	72	24—36	5	93
1,05—1,40	2	79	36—48	1	96,5
1,40—1,75	3	89	48—60	—	96,5
1,75—2,10	3	100	60—72	—	96,5
			72—84	1	100
$\bar{x} = 0,64$ мг/л; $s = 0,63$ ; $v = 98\%$			$\bar{x} = 18$ ; $s = 14,9$ ; $v = 82\%$		

Таблица 44

Распределение органических кислот и фенолов в водах

Жирные кислоты, летучие с водяным паром			Органические кислоты (прямой метод)			Нафтеновые	
Интервалы содержаний, мг/л	$m$	$\omega, \%$	Интервалы содержаний, мг/л	$m$	$\omega, \%$	Интервалы содержаний, мг/л	$m$
0,6—45	5	35	4,5—85	24	92	0,1—0,9	11
45—90	5	71	85—170	1	96	0,9—1,8	3
90—135	2	85	170—225	—	96	1,8—2,7	3
135—180	—	85	225—340	—	96	2,7—3,6	1
180—225	2	100	340—425	—	96	3,6—4,5	—
			425—510	1	100	4,5—5,4	2
$\bar{x} = 93,3$ мг/л; $s = 27,84$ ; $v = 29\%$ Встречаемость 63%			$\bar{x} = 67,2$ мг/л; $s = 79,66$ ; $v = 118\%$ Встречаемость 100%			$\bar{x} = 1,4$ мг/л; $s = 102\%$ Встречаемость 66%	

непродуктивных горизонтов нефтегазовых месторождений

кислоты	Высокомолекулярные кислоты			Фенолы		
$\omega, \%$	Интервалы содержаний, мг/л	$m$	$\omega, \%$	Интервалы содержаний, мг/л	$m$	$\omega, \%$
55	0,03—0,04	2	22	0,1—0,7	12	63
70	0,04—0,05	6	89	0,7—1,4	3	79
85	0,05—0,06	—	89	1,4—2,1	2	89
90	0,06—0,07	—	89	2,1—2,8	—	89
90	0,07—0,08	1	100	2,8—3,5	—	89
100				3,5—4,2	2	100
1,43;	$\bar{x} = 0,04$ мг/л; $s = 0,014$ ; $v = 35\%$ Встречаемость 41%			$\bar{x} = 1,0$ мг/л; $s = 1,04$ ; $v = 104\%$ Встречаемость 95%		

лярные кислоты содержатся в еще меньших количествах — в среднем 0,04 мг/л (встречаемость 41%). Эти цифры показывают, что основную долю органического вещества составляют низкомолекулярные летучие и нелетучие кислоты. Фенолы найдены в 95% проб в количестве от 0,1 до 4 мг/л (среднее 1 мг/л). Распределение органических кислот и фенолов в водах непродуктивных горизонтов приведено в табл. 44, а гистограммы распределений органических веществ — на рис. 16.

Капиллярно-люминесцентный анализ показал, что в водах преобладают гумусовые вещества изобутиловой вытяжки. Масла и углеводороды составляют десятую часть, а смолы (нейтральные и кислые) — третью.

В целом для вод непродуктивных горизонтов нефтяных месторождений отмечается сравнительная обогащенность органическим веществом, большая часть которого представлена низкомолекулярными летучими и нелетучими органическими кислотами.

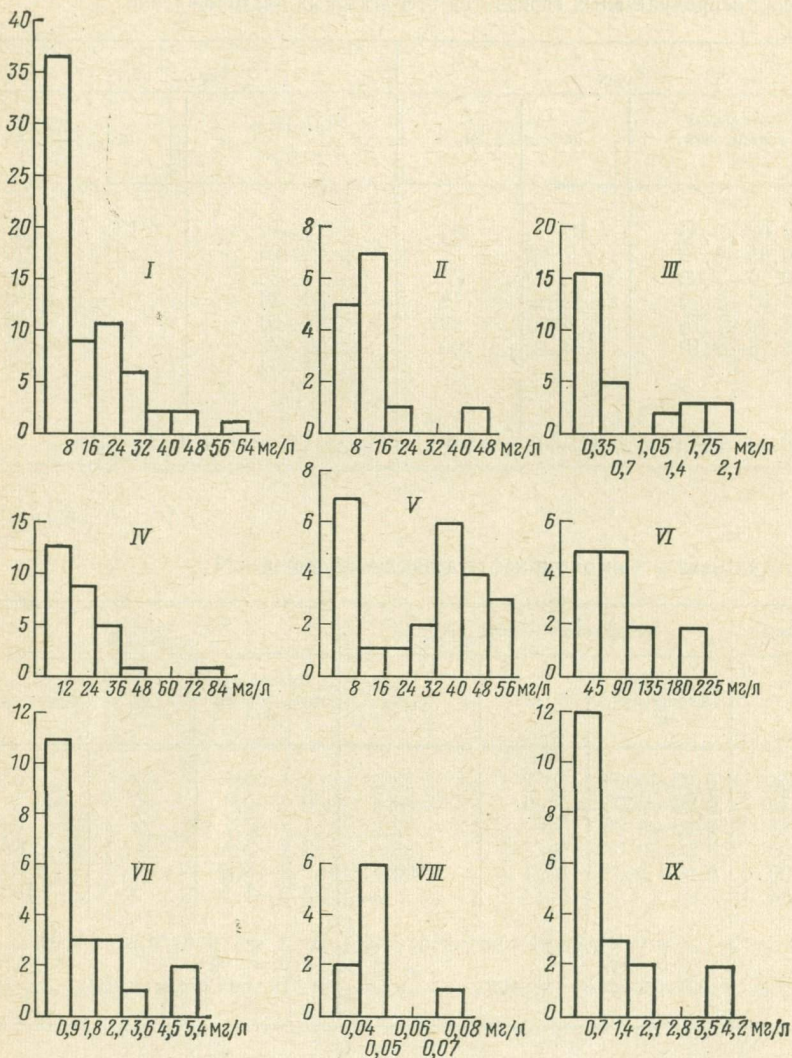


Рис. 16. Гистограммы распределения органических веществ в водах непродуктивных горизонтов нефтегазовых месторождений

*I* —  $C_{\text{орг}}$ ; *II* —  $C_{\text{орг. лет.}}$ ; *III* —  $N_{\text{орг}}$ ; *IV* —  $C:N$ ; *V* — органические кислоты; *VI* — жирные кислоты; *VII* — нафтенные кислоты (турбидиметрический метод); *VIII* — высокомолекулярные кислоты; *IX* — фенолы

## ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Подземные воды «чисто газовых» залежей южной части Дагестана, Прикаспия, Бухаро-Хивинской области, Северного Кавказа, Западной Туркмении и Северной Болгарии содержат значительно

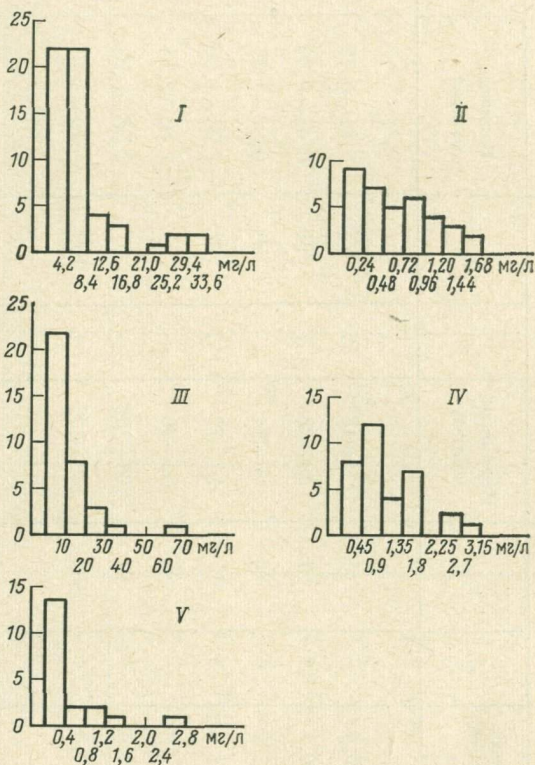


Рис. 17. Гистограммы распределения органических веществ в подземных водах газовых месторождений

I —  $C_{орг.}$ ; II —  $N_{орг.}$ ; III —  $C:N$ ; IV —  $O_2 ок. : C_{орг.}$ ;  
V — нефтяные кислоты

меньше органических веществ, чем воды нефтяных месторождений.  $C_{орг.}$  нелетучих веществ изменяется в них от 1,2 до 30,3 мг/л (в среднем 7,6 мг/л);  $C_{орг.}$  лет. кислот, исходя из данных по жирным летучим кислотам, изменяется в пределах 10—50 мг/л\*. Вероятно, в целом в водах газовых месторождений содержится примерно 60—70 мг/л различных органических веществ, среди

\* О содержании  $C_{орг.}$  летучих нейтральных и основных веществ судить трудно, так как мы располагаем данными только одного анализа.

Распределение углерода и азота в подземных водах газовых месторождений

C <sub>орг.</sub>			N <sub>орг.</sub>			C <sub>орг.</sub> : N <sub>орг.</sub>			O <sub>2</sub> ок. : C <sub>орг.</sub>		
Интервалы содержаний, мг/л	<i>m</i>	ω, %	Интервалы содержаний, мг/л	<i>m</i>	ω, %	Интервалы значений	<i>m</i>	ω, %	Интервалы значений	<i>m</i>	ω, %
1,2—4,2	22	39	0,07—0,4	15	41	2,4—18	27	75	0,11—0,45	8	23
4,2—8,4	22	78	0,4—0,8	10	67	18—36	7	94	0,45—0,90	12	59
8,4—12,6	4	85	0,8—1,2	6	84	36—54	—	94	0,90—1,35	4	70
12,6—16,8	3	91	1,2—1,6	5	97	54—72	1	97	1,35—1,80	7	91
16,8—21,0	—	91	1,6—2,0	—	97	72—90	—	97	1,80—2,25	—	91
21,0—25,2	1	93	2,0—2,4	—	97	90—108	—	97	2,25—2,70	2	97
25,2—29,4	2	96	2,4—2,8	1	100	108—126	1	100	2,70—3,15	1	100
29,4—33,6	2	100									
$\bar{x} = 7,6$ мг/л; $s = 7,2$ ; $v = 94\%$			$\bar{x} = 0,68$ мг/л; $s = 0,52$ ; $v = 76\%$			$\bar{x} = 18$ мг/л; $s = 19,75$ ; $v = 110\%$			$\bar{x} = 1$ мг/л; $s = 0,68$ ; $v = 68\%$		

Распределение органических кислот и фенолов в подземных водах газовых месторождений

Жирные кислоты, летучие с паром			Нафтеновые кислоты			Фенолы		
Интервалы содержаний, мг/л	<i>n</i>	$\omega, \%$	Интервалы содержаний, мг/л	<i>n</i>	$\omega, \%$	Интервалы содержаний, мг/л	<i>n</i>	$\omega, \%$
20—26	3	50	0,1—0,4	14	70	1,25—1,75	2	33
26—52	2	83	0,4—0,8	2	80	1,75—2,25	1	50
52—78	—	83	0,8—1,2	2	90	2,25—2,75	—	50
78—104	—	83	1,2—1,6	1	95	2,75—3,25	2	83
104—130	1	100	1,6—2,0	—	95	3,25—3,75	1	100
			2,0—2,4	—	95			
			2,4—2,8	1	100			
$\bar{x} = 44$ мг/л; $s = 33,42$ ; $v = 76\%$ Встречаемость 75%			$\bar{x} = 0,5$ мг/л; $s = 0,59$ ; $v = 118\%$ Встречаемость 66%			$\bar{x} = 2,4$ мг/л; $s = 0,84$ ; $v = 35\%$ Встречаемость 100%		

которых, как и в других водах нефтегазовых месторождений, преобладают органические кислоты жирного ряда.

Последние найдены в 75% проанализированных проб в количестве 20—114 мг/л (в среднем 44 мг/л). Растворимые органические кислоты определены всего в двух пробах, где их содержание колеблется от 34,8 до 54,6 мг/л (в среднем 44,7 мг/л). Нафтеновые кислоты (встречаемость 66%) содержатся в количестве от 0,1 до 2,5 мг/л (в среднем 0,5 мг/л). Содержание высокомолекулярных кислот на порядок ниже. Фенолы при 100%-ной встречаемости содержатся в количестве от 1,2 до 3,3 мг/л (в среднем 2,4 мг/л).

При низких значениях  $C_{орг.}$  воды газовых месторождений отличаются сравнительно высокими содержаниями  $N_{орг.}$  — от 0,07 до 2,6 мг/л (в среднем 0,68 мг/л), что обусловило пониженное значение отношения  $C_{орг.}$  к  $N_{орг.}$  (в среднем 18). Особенностью вод газовых месторождений является также высокое значение степени окисляемости ( $O_2$  ок.:  $C_{орг.}$ ), равное в среднем единице, что свидетельствует о наличии в водах биохимически стойких, метаморфизованных органических соединений. Распределение органических веществ в водах газовых месторождений приведено в табл. 45 и 46 и на рис. 17.

В групповом составе люминесцирующих веществ гумусовые вещества хотя и преобладают над другими группами, взятыми в отдельности, однако не превышают (в среднем) 40% их суммы. Существенную роль в составе люминесцирующих веществ играют углеводороды (содержание 19%, встречаемость 77%).

### ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Особенностью газорастворенных нефтей (конденсатов) является незначительное содержание или отсутствие в их составе тяжелых фракций (смола, масла) и преобладание наиболее легких нефтяных компонентов [97]. Известно, что более легкие нефти лучше растворяются в воде. Возможно, это может служить некоторым объяснением наиболее высоких содержаний органического вещества в водах газоконденсатных месторождений.

Эти воды (по данным 13 проб) были изучены на месторождениях Западного Предкавказья (Ново-Дмитриевское, Крыловское, Староминское, Челбасское и др.). В них было определено в среднем 58,6 мг/л  $C_{орг.}$  летучих веществ (рис. 18). Но особенно много оказалось летучих нейтральных, основных и кислых соединений:  $C_{орг.}$  лет превышает 800 мг/л (в среднем 258,1 мг/л, а углерод летучих кислот — 1000 мг/л (в среднем около 500 мг/л).

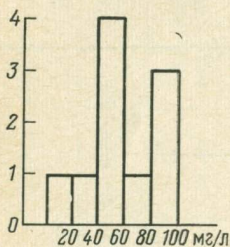


Рис. 18. Гистограмма распределения  $C_{орг.}$  в водах газоконденсатных месторождений

Распределение органического углерода и органических кислот в водах  
газоконденсатных месторождений

C <sub>орг.</sub>			C <sub>орг.</sub> лет.			Органические кислоты, летучие с водяным паром			Органические кислоты (прямой метод)		
Интервалы содержаний, мг/л	<i>n</i>	ω, %	Интервалы содержаний, мг/л	<i>n</i>	ω, %	Интервалы содержаний, мг/л	<i>n</i>	ω, %	Интервалы содержаний, мг/л	<i>n</i>	ω, %
13—20	1	10	50—225	4	80	93—627	2	40	128—714	2	40
20—40	1	20	225—450	—	80	627—1254	2	80	714—1428	2	80
40—60	4	60	450—675	—	80	1254—1881	—	80	1428—2142	—	80
60—80	1	70	675—900	1	100	1881—2508	1	100	2142—2856	1	100
80—100	3	100									
$\bar{x} = 58,6$ мг/л; $s = 24,52$ , $v = 41\%$			$\bar{x} = 267$ мг/л; $s = 260$ ; $v = 97\%$			$\bar{x} = 959$ мг/л; $s = 669,5$ ; $v = 69\%$ Встречаемость 100%			$\bar{x} = 1096$ мг/л; $s = 759,9$ ; $v = 69\%$ Встречаемость 100%		

С учетом этих групп органических соединений в водах газоконденсатных месторождений содержится в среднем 1,5 г/л органических веществ при максимальных количествах, достигающих 4 г/л. Причем основная их часть состоит из летучих органических низкомолекулярных кислот. Последние определены прямым методом в количестве от 128,4 до 2500 мг/л (в среднем 1096 мг/л), а методом отгонки с водяным паром от 93 до 2175 мг/л (в среднем 959 мг/л). Результаты обоих методов практически совпадают, что дает нам основание отнести кислоты к жирному ряду. Проверка полученных данных газохроматографическим методом подтверждает это заключение: идентификация кислот показала наличие уксусной (81—82% от суммы кислот), пропионовой (15%) и масляной (3—4%) кислот. В то же время высокомолекулярные кислоты найдены лишь в 31% всех проб и в незначительных количествах — от 0,05 до 21 мг/л (в среднем 0,1 мг/л).

Люминесцирующие органические вещества представлены гумусом (56%), кислыми (27%) и нейтральными (16%) смолами. Распределение органических веществ в водах газоконденсатных месторождений приведено в табл. 47.

#### СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ И СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Сравнение полученных данных по органическому веществу в различных водах нефтегазовых месторождений показывает существенно различное их содержание (табл. 48). Наибольшие различия наблюдаются в общем количестве органического вещества. Если суммировать органический углерод трех основных групп органических веществ — нелетучих, летучих нейтральных и основных, кислот, то получим углерод суммы органического вещества (табл. 49). Учитывая, что мы не располагаем данными непосредственного определения  $C_{орг.}$  летучих кислот, они, как указывалось выше, с небольшой степенью погрешности заменены  $C_{орг.}$  вычисленным по данным определений жирных летучих кислот.

Удвоив полученные величины  $C_{орг.}$  общ., найдем примерное среднее содержание органического вещества в сравниваемых подземных водах (рис. 19).

Как видно из табл. 49, воды газовых месторождений наименее обогащены органическим веществом. Поэтому целесообразно сравнить средние данные по органическому веществу остальных вод со средними данными по водам газовых месторождений, приняв их за единицу (табл. 50).

Из табл. 50 следует, что содержание  $C_{орг.}$  и низкомолекулярных кислот последовательно увеличивается от вод газовых месторождений к водам газоконденсатных месторождений через воды непродуктивных горизонтов, законтурные и приконтурные воды

нефтяных месторождений. При этом наибольший рост наблюдается для летучих нейтральных и основных (в 47 раз) и кислых (в 22—25 раз) веществ. Содержание  $N_{орг.}$  увеличивается только в приконтурных водах нефтяных месторождений, в остальных водах оно практически одинаково. Содержание фенолов минимальное в водах, не связанных с нефтяными и газовыми залежами, и максимальное в приконтурных водах нефтяных месторождений. Высокмолекулярные и нафтеновые кислоты более всего обнаруживаются в законтурных водах.

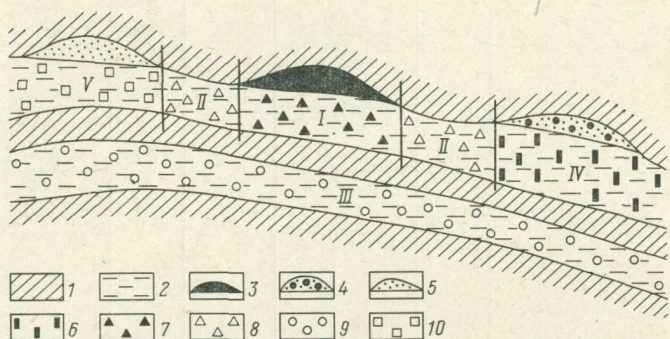


Рис. 19. Схема распределения органических веществ в различных типах подземных вод нефтегазовых месторождений

1 — водоупоры; 2 — водоносные пласты; 3 — нефтяная залежь; 4 — газоконденсатная залежь; 5 — газовая залежь; 6—10 — среднее содержание органических веществ, г/л: 6 — более 1, 7 — от 0,5 до 1, 8 — от 0,2 до 0,5, 9 — от 0,1 до 0,2, 10 — до 0,1.

I — приконтурные воды нефтяных месторождений; II — законтурные воды нефтяных месторождений; III — воды непродуктивных горизонтов; IV — воды газоконденсатных месторождений; V — воды газовых месторождений

О люминесцирующих веществах можно судить по данным табл. 48. Они показывают, что гумусовые вещества как наиболее широко распространенные и преобладающие среди других групп несколько меньше содержатся в приконтурных водах нефтяных месторождений (37%) и в водах газовых месторождений (40%). Масла, нейтральные и кислые смолы примерно в равной степени содержатся в разных типах вод. Углеводороды более характерны для приконтурных вод (15%) и вод газовых месторождений (19%).

Несмотря на различное содержание органических веществ в водах разных типов нефтегазовых месторождений, основную долю органического вещества всех вод (более 50%) составляют органические кислоты (табл. 51). Это свидетельствует о генетическом родстве органических веществ подземных вод нефтегазовых месторождений.

В настоящее время гидрогеология основных нефтегазоносных бассейнов СССР изучена сравнительно хорошо. Составлено

## Органические вещества подземных вод нефтяных,

Состав	Воды нефтяных месторож					
	приконтурные			законтурные		
	Число проб	Содержание	Встречаемость, %	Число проб	Содержание	Встречаемость, %
$C_{орг.}$ . . . . .	343	1,3—212,5 26,5	100	86	0,6—126,8 15,4	100
$C_{орг.}$ лет. . . . .	28	5,5—308 95	100	15	4,5—62,0 25,0	100
$N_{орг.}$ . . . . .	157	0,03—8,80 1,20	100	36	0,07—4,37 0,60	100
$C_{орг.} : N_{орг.}$ . . . . .	149	2—319 40	—	36	0,5—145 23	—
$O_{2ок.} : C_{орг.}$ . . . . .	150	0,02—3,1 0,7	—	48	0,16—2,4 0,7	—
<i>Кислоты:</i>						
жирные, летучие с водяным паром . . . . .	35	6—3500 510	82	16	6—909 196	69
органические . . . . .	20	10—3300 487,2	100	13	9—786 152	100
высокомолекулярные	44	0,05—0,72 0,20	36	17	0,05—2,1 0,53	58
нафтеновые . . . . .	91	0,1—35 4,1	66	38	0,1—40 6,6	58
Фенолы . . . . .	13	0,5—8,6 3,0	25	8	0,1—1,0 0,57	62
<i>Люминесцирующие ве- щества, %:</i>						
гумус . . . . .	273	2—94 37	97	56	8—76 50	100
кислые смолы . . . . .	273	2—77 24	81	56	6—76 22	87
нейтральные смолы	273	4—50 13	53	56	2—57 13	57
масла . . . . .	273	4—82 3	13	56	9—43 5	19
углеводороды . . . . .	273	7—60 15	53	56	3—48 8	37
нафтеновые кислоты	273	5—87 8	21	56	11—36 2	1

## газовых и газоконденсатных месторождений, мг/л

Состав	Воды нефтяных месторож						Воды газовых месторождений			Воды газоконденсатных месторождений		
	приконтурные			законтурные			Число проб	Содержание	Встречаемость, %	Число проб	Содержание	Встречаемость, %
	Число проб	Содержание	Встречаемость, %	Число проб	Содержание	Встречаемость, %						
$C_{орг.}$ . . . . .	68	0,8—59,0 13,0	100	57	1,2—30,3 7,6	100	10	13,1—>100 58,6	100			
$C_{орг.}$ лет. . . . .	14	0,3—42,0 12,0	100	1	5,5	—	5	50—>800 267	100			
$N_{орг.}$ . . . . .	29	0,03—2,05 0,64	100	37	0,07—2,60 0,68	100	—	—	—			
$C_{орг.} : N_{орг.}$ . . . . .	29	1,9—76,3 18	—	36	2—114 18	—	—	—	—			
$O_{2ок.} : C_{орг.}$ . . . . .	1	0,5 1,0	—	34	0,1—2,8 1,0	—	—	—	—			
жирные, летучие с водяным паром . . . . .	22	0,6—220 93,3	63	8	20—114 44	75	5	93—2175 959	100			
органические . . . . .	26	4,5—498 67,2	100	2	34,8—54,6 44,7	100	5	128,4—2500 1096	100			
высокомолекулярные	22	0,03—0,08 0,04	41	2	0,05 0,04	100	13	0,05—0,21 0,10	31			
нафтеновые . . . . .	30	0,1—5,0 1,4	66	30	0,1—2,5 0,5	66	—	—	—			
Фенолы . . . . .	20	0,1—4,0 1,0	95	6	1,25—3,30 2,40	100	—	—	—			
гумус . . . . .	69	27—76 52	100	35	21—69 40	89	13	26—97 57	100			
кислые смолы . . . . .	69	5—62 19	81	35	10—41 19	77	13	3—57 26	100			
нейтральные смолы	69	1—41 13	64	35	4—100 16	43	13	1—32 16	100			
масла . . . . .	69	13—43 7	27	35	3—33 3	2	13	—	—			
углеводороды . . . . .	69	12—57 5	21	35	11—100 19	77	13	15 1	13			
нафтеновые кислоты	69	10—36 4	22	35	13—40 3	1	13	—	—			

**Содержание органического углерода  
разных групп  
в различных типах  
подземных вод  
нефтегазовых месторождений**

Типы вод	С <sub>орг.</sub>	С <sub>орг. лет.</sub>	С <sub>орг. кислот</sub>	Σ С <sub>орг.</sub>
Воды газоконденсатных месторождений . . . . .	58,6	267,0	500,0	826
Приконтурные воды нефтяных месторождений . . . . .	26,5	95,0	250,0	370
Законтурные воды нефтяных месторождений . . . . .	15,4	25,0	70,0	110
Воды непродуктивных горизонтов нефтяных месторождений . . . . .	13,0	12,0	35,0	60
Воды газовых месторождений . . . . .	7,6	5,5	22,0	35

Таблица 50

**Соотношения показателей содержания органических веществ  
в различных типах вод нефтегазовых месторождений**

Состав органических веществ	Типы вод				
	газовых месторождений	непродуктивных горизонтов	законтурные	приконтурные	газоконденсатных месторождений
С <sub>орг.</sub> . . . . .	1	1,7	2,0	3,5	7,9
С <sub>орг. лет.</sub> . . . . .	1	2,2	4,5	17,3	47,0
N <sub>орг.</sub> . . . . .	1	0,9	0,9	1,8	—
<b>Кислоты:</b>					
жирные, летучие с паром . . . . .	1	2,1	4,5	11,6	21,8
органические . . . . .	1	1,5	3,4	10,9	24,5
высокомолекулярные . . . . .	1	0,8	11,0	4,0	2,0
нафтеновые . . . . .	1	2,8	13,2	8,0	—
Фенолы . . . . .	1	0,4	0,2	1,3	—

Примечание. Органические кислоты определены прямым методом.

большое число монографических работ. Однако в них, как правило, отсутствуют данные о водорастворенных органических веществах за исключением нафтеновых кислот. Так как нет возможности дать здесь подробное описание имеющегося фактического материала по изученным нефтегазоносным областям, приведем лишь обобщенные данные по органическим веществам подземных вод нефтегазовых месторождений некоторых районов (табл. 52).

Соотношения различных групп органических веществ в подземных водах нефтегазовых месторождений, %

Тип вод	Нелетучие вещества	Летучие нейтральные и основные вещества	Органические кислоты
Нефтяных месторождений:			
приконтурные . . . . .	7,2	28,8	67,0
законтурные . . . . .	14,0	22,5	63,5
непродуктивных горизонтов . . . . .	21,6	20,0	58,4
Газоконденсатных месторождений . . . . .	7,3	31,7	61,0
Газовых месторождений . . . . .	21,7	15,5	62,8

### НЕФТЕПОИСКОВОЕ ЗНАЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Среди гидрогеохимических показателей нефтегазоносности особое место занимают химико-органические (по терминологии М. Е. Альтовского [8]), основанные на изучении органических веществ подземных вод. Сейчас уже можно считать вполне решенным вопрос о теоретических основах применения этих показателей, рассмотренных в цитированных выше работах М. Е. Альтовского, Е. А. Барс, А. А. Карцева, А. С. Зингера и др. Кратко они заключаются в том, что органические вещества подземных вод, с одной стороны, переходят в воду при вторичном рассеянии нефтегазовых скоплений, а с другой — являются исходными продуктами для нефтегазообразования. В обоих случаях изучение водорастворенных органических веществ связано с выявлением битумных и других компонентов нефти или соединений, из которых они могут образовываться в соответствующих условиях.

В настоящем разделе автор дает лишь принципиальную оценку нефтепоискового значения растворенных органических веществ, не останавливаясь на методических рекомендациях, достаточно подробно изложенных в работах М. Е. Альтовского [8] и Е. А. Барс [20, 23]. Ниже рассматриваются только те показатели и компоненты органических веществ, которые имеют наиболее тесные связи с нефтегазовыми скоплениями.

**Ароматические углеводороды (C<sub>6</sub>—C<sub>8</sub>).** Уже в первых публикациях по гидрогеохимии бензола и его гомологов обращалось внимание на их нефтепоисковую значимость [230].

Последующие работы показали, что бензол, как правило, не обнаруживается в водах «пустых» структур и непродуктивных горизонтов нефтегазоносных площадей [23, 86, 104]. Недавно полученные первые данные о содержании толуола в подземных водах также свидетельствуют о его нефтепоисковом значении [96].

Органические вещества подземных

Нефтегазовые бассейны	Типы подземных вод	Возраст водоносных пород	Глубина залегания пород, м	T, °C	Минерализация, г/л
	Законтурные	N; P; K <sub>1</sub>	123—2763	12—53	7,8—54,3
	Непродуктивных горизонтов	N	1678—2156	34—63	2,1—98,7
	Газовых месторождений	N	1196—1200	—	14,7
	Газоконденсатных месторождений	N; P; K; T	1148—3612	45—52	2,9—47,5
	Приконтурные	K <sub>1</sub>	1960—2168	—	19,8—24,4
Западно-Сибирский	Законтурные	K <sub>1</sub>	2110—2114	45	16,0
	Непродуктивных горизонтов	I; K	944—2800	27—66	0,6—5,6
	Приконтурные	K <sub>1</sub>	1360—1391	70—74	1,1—2,1
Каракумский	Законтурные	K	265—1464	30—78	1,3—16,2
	Непродуктивных горизонтов	K; I	590—1732	20—87	1,0—115,3
	Газовых месторождений	K <sub>1</sub>	865—1174	26—65	0,1—37,4
	Приконтурные	N <sub>2</sub>	100—3444	20—60	24,6—284,9
Западно-Туркменский	Законтурные	N <sub>2</sub>	567—2745	23—70	56,4—124,7
	Непродуктивных горизонтов	N <sub>2</sub>	78—1242	50—75	173,4—343,8
	Газовых месторождений	N <sub>2</sub>	970—1967	15—37	77,8—187,2
Ферганский	Приконтурные	N; P; K <sub>1</sub>	70—3387	20—47,5	3,9—243,4
	Законтурные	N; P; K <sub>1</sub>	87—2420	18—50	2,9—246,1
Иркутский	Приконтурные	Є <sup>1</sup>	171—1671	17—19	51,3—578
	Законтурные	Є <sub>1</sub>	2000—2643	—	317—529

вод нефтегазовых месторождений

Таблица 52

Число проб	C <sub>орг.</sub>		C <sub>орг. лет.</sub>		N <sub>орг.</sub>		Жирные кислоты, летучие с паром		
	Число проб	Содержание, мг/л	Число проб	Содержание, мг/л	Число проб	Содержание, мг/л	Число проб	Содержание, мг/л	Встречаемость, %
32	2,5—145	63,3	23	27,2—308	—	—	12	15,0—3500	66
7	4,3—126,8	81,6	6	20—62	—	—	5	201—909	60
10	5,0—59,0	18,3	2	21,2—42	—	—	5	51—183	80
1	30,3	—	—	—	—	—	1	0	—
10	13,1—>100	59,8	5	50—>800	—	—	5	93—2175	100
5	16,6—68,2	35,5	—	—	2	0,92—1,0	5	96—570	100
2	2,8—3,0	2,9	—	—	2	0,16—0,18	2	6,0—15,0	100
2	1,8—8,4	5,1	—	—	2	0,08—0,11	2	0,6—115,2	100
5	6,9—48,1	19,5	—	—	3	0,31—0,89	2	0,1—6,0	100
8	0,6—11,6	4,1	—	—	8	0,08—0,64	5	36—120	60
22	0,8—28,8	10,3	—	—	15	0,03—2,05	12	9,2—220	41
11	1,25—11,3	4,7	—	—	10	0,07—1,23	7	20—114	86
44	3,5—190	31,4	3	5,5—8,8	20	0,45—3,7	2	6,5	50
8	1,8—30,4	15,4	4	4,5—16	4	0,13—1,12	1	11	—
15	6,5—41,9	22,8	12	0,3—14,8	—	—	3	24—84	100
4	7,5—13,7	10,7	1	5,5	—	—	—	51,3	—
49	1,3—45,8	12,6	—	—	3	0,39—0,55	13	10—1400	100
13	0,7—14,2	3,3	—	—	4	0,10—0,54	2	20—21	100
3	7,4—12,4	10,7	2	9,8	—	—	1	225	—
5	3,8—20,1	13,5	5	10,6—24,6	—	—	1	0	—

Нефтегазовые бассейны	Типы подземных вод	Возраст водоносных пород	Глубина залегания пород, м	T, °C	Минерализация, г/л
	Законтурные	N; P; K <sub>1</sub>	123—2763	12—53	7,8—54,3
	Непродуктивных горизонтов	N	1678—2156	34—63	2,1—98,7
	Газовых месторождений	N	1196—1200	—	14,7
	Газоконденсатных месторождений	N; P; K <sub>1</sub> ; T	1148—3612	45—52	2,9—47,5
	Приконтурные	K <sub>1</sub>	1960—2168	—	19,8—24,4
Западно-Сибирский	Законтурные	K <sub>1</sub>	2110—2114	45	16,0
	Непродуктивных горизонтов	I; K	944—2800	27—66	0,6—5,6
	Приконтурные	K <sub>1</sub>	1360—1391	70—74	1,1—2,1
Каракумский	Законтурные	K	265—1464	30—78	1,3—16,2
	Непродуктивных горизонтов	K; I	590—1732	20—87	1,0—115,3
	Газовых месторождений	K <sub>1</sub>	865—1174	26—65	0,1—37,4
	Приконтурные	N <sub>2</sub>	100—3444	20—60	24,6—284,9
Западно-Туркменский	Законтурные	N <sub>2</sub>	567—2745	23—70	56,4—124,7
	Непродуктивных горизонтов	N <sub>2</sub>	78—1242	50—75	173,4—343,8
	Газовых месторождений	N <sub>2</sub>	970—1967	15—37	77,8—187,2
Ферганский	Приконтурные	N; P; K <sub>1</sub>	70—3387	20—47,5	3,9—243,4
	Законтурные	N; P; K <sub>1</sub>	87—2420	18—50	2,9—246,1
Иркутский	Приконтурные	Є <sub>1</sub>	171—1671	17—19	51,3—578
	Законтурные	Є <sub>1</sub>	2000—2643	—	317—529

Число проб	Органические кислоты		Нафтеновые кислоты			Фенолы		
	Содержание, мг/л	Встречаемость, %	Число проб	Содержание, мг/л	Встречаемость, %	Число проб	Содержание, мг/л	Встречаемость, %
12	10,2—3300 359	100	—	—	—	—	—	—
4	10,2—786 487	100	—	—	—	—	—	—
5	41,4—498 137,4	100	5	2,4—6,4 4,6	100	5	0,4—1,6 0,9	100
1	34,8	—	—	—	—	—	—	—
5	128,4—2500 1096	100	—	—	—	—	—	—
5	57—381 193	100	—	—	—	5	0	0
2	9,0—37,2 23,1	100	—	—	—	1	<1	—
2	5,7—121,8 63,7	100	—	—	—	1	0,5	50
—	—	—	5	0,1—5,2 2,8	100	2	0,5—2,0 1,2	100
—	—	—	8	0,1—3,0 1,5	87	5	0,1—1,0 0,4	80
—	—	—	22	0,1—5,0 1,1	82	13	0,1—4,0 1,0	100
—	—	—	12	0,1—2,5 0,5	50	6	1,25—3,3 2,26	100
2	43,2—60,6 51,9	100	5	1,6—35 15,6	100	—	—	—
4	41,4—86,1 54,8	100	4	12—40 21	100	—	—	—
12	23,4—50,4 34,9	100	1	0,1	—	—	—	—
1	54,6	—	2	0,2	100	—	—	—
—	—	—	48	0,1—8,0 0,8	37	—	—	—
—	—	—	12	0,5—1,0 0,7	17	—	—	—
1	15	—	1	0	—	1	0	—
3	18—129 81	100	—	—	—	1	0	—

Нефтегазовые бассейны	Типы подземных вод	Возраст водоносных пород	Глубина залегания пород, м	T, °C	Минерализация, г/л
Азово-Кубанский	Приконтурные	N; P; K <sub>1</sub> ; I <sub>3</sub>	750—2854	13—63	2,4—42
	Законтурные	N; P; K <sub>1</sub>	123—2763	12—53	7,8—54,3
	Непродуктивных горизонтов	N	1678—2156	34—63	2,1—98,7
	Газовых месторождений	N	1196—1200	—	14,7
	Газоконденсатных месторождений	N; P; K; T	1148—3612	45—52	2,9—47,5
	Приконтурные	K <sub>1</sub>	1960—2168	—	19,8—24,4
Западно-Сибирский	Законтурные	K <sub>1</sub>	2110—2114	45	16,0
	Непродуктивных горизонтов	I; K	944—2800	27—66	0,6—5,6
	Приконтурные	K <sub>1</sub>	1360—1391	70—74	1,1—2,1
Каракумский	Законтурные	K	265—1464	30—78	1,3—16,2
	Непродуктивных горизонтов	K; I	590—1732	20—87	1,0—115,3
	Газовых месторождений	K <sub>1</sub>	865—1174	26—65	0,1—37,4
	Приконтурные	N <sub>2</sub>	100—3444	20—60	24,6—284,9
Западно-Туркменский	Законтурные	N <sub>2</sub>	567—2745	23—70	56,4—124,7
	Непродуктивных горизонтов	N <sub>2</sub>	78—1242	50—75	173,4—343,8
	Газовых месторождений	N <sub>2</sub>	970—1967	15—37	77,8—187,2
Ферганский	Приконтурные	N; P; K <sub>1</sub>	70—3387	20—47,5	3,9—243,4
	Законтурные	N; P; K <sub>1</sub>	87—2420	18—50	2,9—246,1
Иркутский	Приконтурные	Є <sub>1</sub>	171—1671	17—19	51,3—578
	Законтурные	Є <sub>1</sub>	2000—2643	—	317—529

Люминесцирующие органические вещества, %						
Число проб	Гумус	Кислые смолы	Нейтральные смолы	Масла	Углеводороды	Нафтенновые кислоты
40	49 <u>100</u>	29 <u>100</u>	11 <u>75</u>	—	11 <u>47</u>	—
8	54 <u>100</u>	29 <u>100</u>	10 <u>87</u>	—	7 <u>38</u>	—
11	52 <u>100</u>	32 <u>100</u>	14 <u>91</u>	—	2 <u>9</u>	—
1	57	22	21	—	—	—
13	57 <u>100</u>	26 <u>100</u>	16 <u>100</u>	—	15 <u>1</u>	—
5	47 <u>100</u>	19 <u>100</u>	21 <u>60</u>	13 <u>40</u>	—	—
2	50 <u>100</u>	17 <u>100</u>	—	33 <u>100</u>	—	—
2	64 <u>100</u>	15 <u>100</u>	11 <u>50</u>	10 <u>50</u>	—	—
5	37 <u>100</u>	11 <u>40</u>	—	6 <u>40</u>	21 <u>80</u>	25 <u>80</u>
8	50 <u>100</u>	10 <u>50</u>	9 <u>37</u>	20 <u>62</u>	0,5 <u>12</u>	10,5 <u>50</u>
22	46 <u>100</u>	8 <u>41</u>	9 <u>32</u>	12 <u>50</u>	11 <u>41</u>	14 <u>68</u>
12	34 <u>66</u>	6 <u>33</u>	29 <u>41</u>	4 <u>16</u>	18 <u>41</u>	9 <u>41</u>
44	32 <u>89</u>	17 <u>61</u>	14 <u>68</u>	2 <u>14</u>	9 <u>41</u>	26 <u>61</u>
8	42 <u>100</u>	22 <u>87</u>	17 <u>50</u>	1 <u>12</u>	18 <u>62</u>	—
15	59 <u>100</u>	23 <u>100</u>	14 <u>87</u>	—	4 <u>20</u>	—
4	47 <u>100</u>	24 <u>100</u>	13 <u>50</u>	—	16 <u>50</u>	—
49	42 <u>100</u>	16 <u>71</u>	8 <u>24</u>	4 <u>14</u>	25 <u>69</u>	5 <u>20</u>
13	49 <u>100</u>	21 <u>92</u>	17 <u>61</u>	—	10 <u>38</u>	3 <u>7</u>
3	51 <u>100</u>	21 <u>100</u>	27 <u>70</u>	1 <u>33</u>	—	—
6	66 <u>100</u>	14 <u>100</u>	18 <u>83</u>	—	2 <u>17</u>	—

Применение разработанного во ВСЕГИНГЕО С. Г. Мелькано-  
вицкой газохроматографического метода определения бензола, то-  
луола, этилбензола и изомеров ксилола в подземных водах Запад-  
ной Туркмении, Северного Кавказа и Мангышлака показало, что  
максимальные содержания суммы ароматических углеводородов

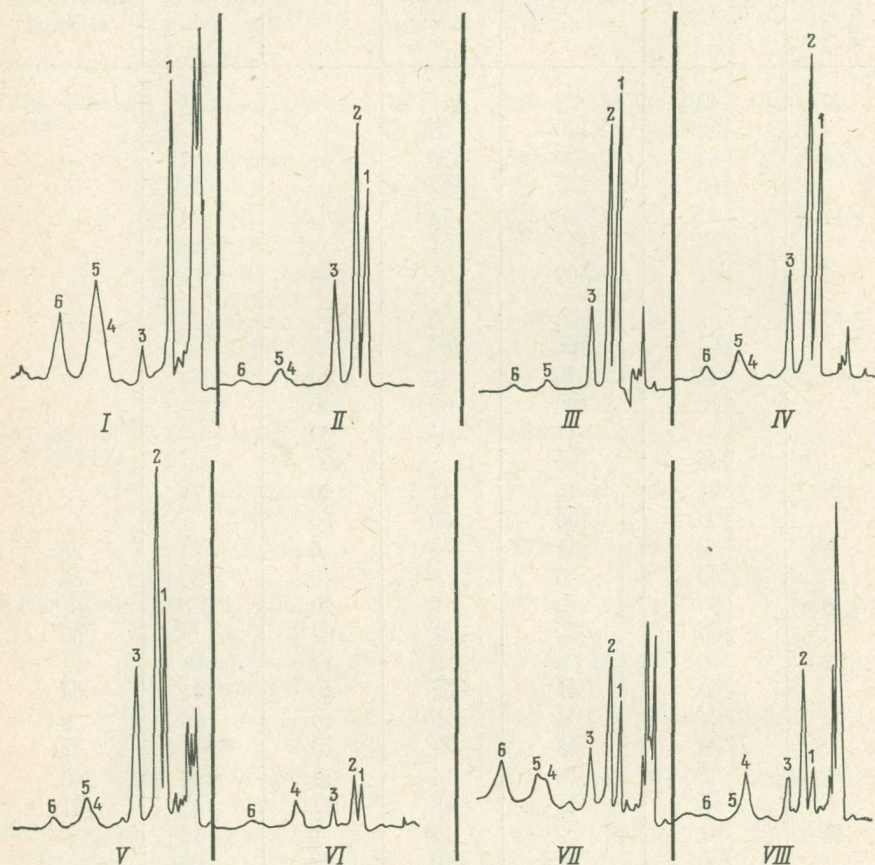


Рис. 20. Хроматограммы ароматических углеводородов

1 — бензол; 2 — *n*-декан (введенный стандарт); 3 — толуол; 4 — этилбензол; 5 — *p*-, *m*-ксилолы; 6 — *o*-ксилол

I — Азово-Кубанский бассейн (площадь Кипячая, скв. 781); II — Азово-Кубанский бассейн (Глубокий Яр, скв. 470); III — Туркмения (Западный Небит-Даг, скв. 729); IV — Челекан (скв. 337); V — Азово-Кубанский бассейн (Глубокий Яр, скв. 566); VI — Азово-Кубанский бассейн (Славянско-Троицкая площадь, скв. 990); VII — Туркмения (Кум-Даг, скв. 539); VIII — Туркмения (Котур-Тепе, скв. 41)

характерны именно для зоны водонефтяного контакта и достигают 14 мг/л. На хроматограммах изученных вод и в табл. 54 обращает на себя внимание присутствие соизмеримых с бензолом количеств толуола и многократное преобладание бензола или толуола над каждым из  $C_8$ -гомологов (рис. 20, табл. 53).

Соотношение гомологов бензола в подземных водах  
(крайние значения и среднее)

Районы	Число проб	Бензол толуол	Бензол <i>o</i> -ксилол	Толуол <i>o</i> -ксилол	Бензол $\Sigma C_7-C_8$
Западная Туркмения . . . . .	12	$\frac{0,1-2,8}{1,3}$	$\frac{0,5-36,0}{8,7}$	$\frac{0,6-13,0}{4,9}$	$\frac{0,2-2,4}{0,9}$
Мангышлак . . . . .	4	$\frac{0,4-1,8}{1,3}$	$\frac{2,0-10,0}{5,8}$	$\frac{2,0-7,3}{4,8}$	$\frac{0,3-1,1}{0,6}$
Северо-Западное Предкавказье . . . . .	8	$\frac{0,6-6,0}{1,9}$	$\frac{1,2-7,3}{3,6}$	$\frac{1,2-9,0}{4,0}$	$\frac{0,2-0,7}{0,4}$
Северо-Восточное Предкавказье . . . . .	6	$\frac{0,9-3,0}{1,8}$	$\frac{4,5-24,3}{10,9}$	$\frac{3,5-8,1}{5,6}$	$\frac{0,5-2,1}{0,8}$

Сопоставление данных по ароматическим углеводородам в подземных водах изученных районов с цифрами, рассчитанными по растворимости углеводородов в дистиллированной воде при 60°С, показало, что распределение бензола, толуола, этилбензола и *o*-, *m*-, *p*-ксилолов в подземных водах отвечает их истинной растворимости.

Из проанализированных 46 проб воды бензол и его гомологи обнаружены в 20 пробах из 21, отобранных в зоне контакта с нефтяными залежами в количестве нескольких миллиграммов на литр. В законтурных водах определены лишь сотые и десятые доли (редко единицы) миллиграмма на литр углеводородов, а в водах вне месторождений в 9 случаях из 11 они не обнаружены.

Таким образом, бензол и его гомологи являются надежными гидрохимическим критерием нефтегазоносности. Соответствие между средним относительным распределением ароматических углеводородов  $C_6-C_8$  и их относительной растворимостью в воде позволяет предполагать, что основными факторами перехода углеводородов в воду являются температурные условия, минерализация вод и состав нефтей. Эти данные свидетельствуют также о незначительной роли мицеллярной растворимости при процессах миграции углеводородов в изученных водах.

**Битумы.** Особое значение битумов как нефтепоисковых показателей подчеркивалось многими исследователями. Нами под битумом понимается хлороформенная вытяжка при  $pH=7$ , названная «нефтяными углеводородами» в связи с тем, что разгонка нефти и этой вытяжки петролейным эфиром дает идентичные результаты.

Наши исследования показали, что нефтяные углеводороды

имеют широкое распространение в подземных водах. Однако максимальное их количество и встречаемость обнаружены именно в приконтурных водах нефтегазовых месторождений (рис. 21). Это свидетельствует о прямом влиянии нефтегазовых залежей на содержание нефтяных углеводородов в подземных водах.

**Органические кислоты.** Как было показано выше, органические низкомолекулярные кислоты являются преобладающим компонентом органического вещества подземных вод нефтегазовых месторождений. Определенный интерес представляет распределение этих кислот в подземных водах (рис. 22).

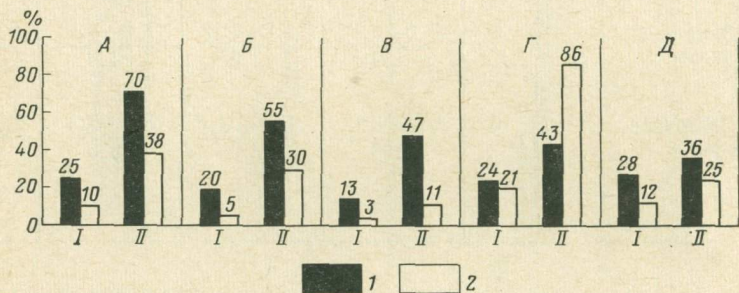


Рис. 21. Относительное содержание и распространенность водорастворенных углеводородов в приконтурных и законтурных водах нефтяных месторождений

I — приконтурные воды; 2 — законтурные воды. I — относительное содержание углеводородов (в % от суммы люминесцирующих веществ); II — распространенность углеводородов, %.

A — Ферганская нефтегазоносная обл.; Б — Бухаро-Хивинская нефтегазоносная обл.; В — Западное Предкавказье; Г — Западная Туркмения; Д — Восточная Грузия

Более 50% всего количества изученных вод содержат низкие количества органических кислот (до 10 мг/л). Высокие их содержания (от 10 до 100 мг/л) найдены примерно в 30—40% проб и очень высокие (более 100 мг/л) — только в 4—7%. Важно отметить, что очень высокие содержания органических кислот обнаружены преимущественно в водах нефтегазовых месторождений. В водах областей питания и разгрузки максимальные содержания этих кислот не превышают 70 мг/л, а в артезианских водах вне нефтегазовых месторождений величины более 100 мг/л определены только в 2,5—3,0% проб. В то же время очень высокие содержания кислот (более 100 мг/л) в водах нефтегазовых месторождений найдены в 25—30% проб. Максимальное их количество в этих водах превышает 3000 мг/л. Содержание и распространенность органических кислот в подземных водах различных областей их формирования приведены в табл. 54.

Из этой таблицы следует, что растворимые органические кислоты (летучие и нелетучие), определенные прямым методом, широко распространены во всех подземных водах (встречаемость

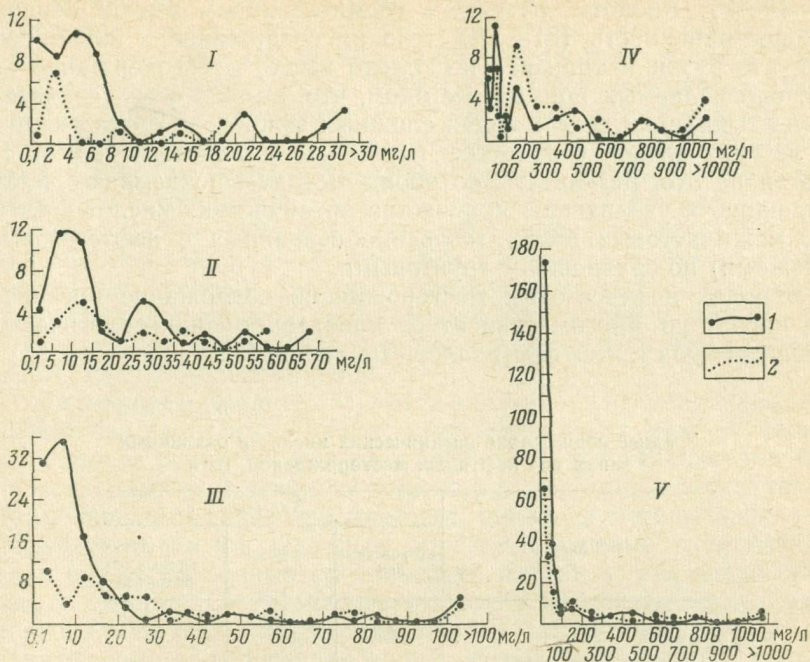


Рис. 22. Кривые распределения органических кислот в подземных водах

1 — прямой метод определения кислот; 2 — метод отгонки с водяным паром.  
 I — воды области питания; II — воды области разгрузки; III — воды области транзита (вне нефтегазовых месторождений); IV — воды нефтегазовых месторождений; V — все воды

Таблица 54

Содержание органических кислот в подземных водах различных областей их формирования

Области распространения подземных вод	Метод определения	Число определений	Пределы содержания, мг/л	Среднее содержание, мг/л	Встречаемость, %
Питания	I	39	0,1—20	6,7	31
	II	57	0,1—70	9,1	88
Разгрузки	I	34	0,1—60	24,9	65
	II	45	0,1—70	19,8	100
Транзита (воды нефтегазовых месторождений)	I	86	0,1—2000	266,8	77
	II	64	0,1—3000	205,3	100
Транзита (воды вне нефтегазовых месторождений)	I	115	0,1—700	41,3	45
	II	114	0,1—400	33,4	93

Примечание. I — определения методом отгонки с водяным паром; II — определения прямым методом.

88—100%). Кислоты, летучие с водяным паром имеют меньшую распространенность (31—77%), но их содержание в водах областей разгрузки и транзита несколько выше, чем содержание кислот, определяемых прямым методом, что, по-видимому, свидетельствует о наличии в этих водах сложных эфиров, гидролизующихся до летучих кислот в процессе перегонки с водяным паром. Несмотря на это, результаты по обоим методам показывают четкую тенденцию к увеличению количества органических кислот в глубоких межпластовых водах (особенно связанных с нефтегазовыми залежами) по сравнению с грунтовыми.

В водах нефтегазовых месторождений содержание органических кислот во многом зависит от пространственно-геологического отношения вод к нефтяным залежам (табл. 55).

Таблица 55

Среднее содержание органических кислот в различных типах вод нефтяных месторождений, мг/л

Метод анализа	Тип воды		
	приконтурные	законтурные	непродуктивных горизонтов
Прямой . . . . .	487	152	67
Отгонки с водяным паром . . . . .	510	196	93

В то же время в приконтурных водах различных залежей углеводородов (газоконденсатных, газовых, нефтяных) содержание органических кислот различно (табл. 56). При этом данные по обоим методам хорошо совпадают, показывая максимальное обогащение кислотами вод газоконденсатных месторождений.

Таблица 56

Среднее содержание органических кислот в приконтурных водах различных залежей углеводородов, мг/л

Метод анализа	Типы залежей		
	газоконденсатные	нефтяные	газовые
Прямой . . . . .	1096	487	45
Отгонки с водяным паром . . . . .	959	510	44

Повышенное содержание органических кислот в водах нефтегазовых залежей, очевидно, связано с взаимодействием между углеводородами, а также другими компонентами залежи и кон-

тактирующими с ними водами. Это может быть растворение и диффузия кислот, содержащихся в нефти, или биохимическое окисление углеводов, ведущее к образованию промежуточного продукта — жирных кислот. Причем большое влияние на эти процессы оказывает качественный состав нефтегазовой залежи — наиболее благоприятны для образования (или перехода) органических кислот в водах конденсаты, отличающиеся преобладанием легких нефтяных компонентов.

Что касается некоторых сомнений, высказываемых в отношении высоких содержаний этих кислот в водах [22, 92], то проверка полученных данных третьим — газохроматографическим методом полностью подтвердила высокие величины (сотни и тысячи миллиграммов на литр) летучих жирных кислот в некоторых типах вод нефтегазовых месторождений.

**Нафтеновые кислоты.** О нефтепоисковом значении нафтенных кислот известно давно. Однако в последние годы было установлено их широкое распространение в подземных и поверхностных водах, не связанных с нефтяными залежами. Это объясняется тем, что применявшиеся ранее при массовых анализах методы определения нафтенных кислот (главным образом объемный и весовой) давали сумму различных органических кислот, в том числе гуминовых и жирных [77, 79]. Существующие в настоящее время методы также имеют определенные недостатки, так как основаны на предварительном их извлечении из вод петролевым эфиром (турбидиметрический метод). При этом могут извлекаться и гуминовые, и высокомолекулярные жирные кислоты, такие как пальмитиновая, олеиновая, стеариновая и др. Поэтому, пока не найден метод, позволяющий избирательно определять только истинные нафтенные кислоты, получаемые результаты определений нафтенных (а вернее карбоновых) кислот можно использовать лишь в качестве предположительных (по терминологии А. А. Карцева [95]) показателей для оценки перспектив нефтегазоносности крупных территорий. О принципиальной возможности такого использования свидетельствуют полученные нами данные определения нафтенных кислот турбидиметрическим методом в подземных водах ряда районов СССР (табл. 57).

Из табл. 57 следует, что приконтурные и законтурные воды нефтяных месторождений содержат максимальное количество нафтенных кислот. В то же время высокие их содержания не характерны для газовых месторождений, хотя и при высокой величине встречаемости. Низкие (фоновые) содержания и распространенность характерны для грунтовых и межпластовых вод вне нефтегазовых месторождений.

**Фенолы.** Фенолы, как и нафтенные кислоты, содержатся в нефтях, хотя в значительно меньших количествах (0,05%). Рядом исследователей было установлено увеличение содержания фенолов в водах по мере приближения к нефтяным залежам. Например, по данным Е. А. Барс и Т. И. Александровой [15],

в водах нефтегазовых месторождений Азово-Кубанского бассейна количество фенолов достигает 11—14 мг/л. Между тем имеются данные и другого характера. Так, нами установлено, что фенолы в подземных водах Бухаро-Хивинской и Ферганской нефтегазоносных областей имеют весьма широкое распространение (встречаемость 65—100% в разных группах вод) при концентрациях 0,1—4,0 мг/л. При этом не отмечено существенных различий в водах нефтегазовых месторождений и вне их.

Таблица 57

**Среднее содержание нафтеновых кислот в подземных водах**

Области распространения подземных вод	Число анализов	Содержание, мг/л	Встречаемость, %
Грунтовые воды . . . . .	180	1,9	34
Межпластовые артезианские воды вне нефтегазовых месторождений . . . . .	169	1,3	38
Воды нефтяных месторождений:			
непродуктивных горизонтов . . . . .	30	1,4	66
законтурные . . . . .	38	6,6	58
приконтурные . . . . .	91	4,1	66
Воды газовых месторождений . . . . .	30	0,5	66
Воды области разгрузки	87	2,3	67

Статистическая обработка данных по фенолам для подземных вод многих районов показала, что они могут быть использованы как предположительные показатели нефтегазоносности, так как их содержание в приконтурных водах нефтегазовых месторождений является максимальным (табл. 58).

Фоновыми можно считать содержания порядка 0,4—1,0 мг/л фенолов независимо от процента встречаемости.

**Органический углерод.** Этот показатель является одним из основных в количественной оценке водорастворенного органического вещества, так как  $C_{орг}$  составляет не менее половины его массы. Общая количественная характеристика растворенного органического вещества имеет непосредственное отношение к нефтеобразованию и разрушению нефтяных залежей как балансовый показатель, поэтому данные по величине  $C_{орг}$  разных групп органических веществ являются весьма необходимыми и важными при оценке перспектив нефтегазоносности территорий. Выше было подробно рассмотрено содержание  $C_{орг}$  в подземных водах, в том числе и нефтегазовых месторождений. Здесь лишь напомним, что максимальное общее количество  $C_{орг}$  наблюдается в приконтур-

ных водах нефтяных (в среднем 370 мг/л) и газоконденсатных (в среднем 826 мг/л) месторождений при фоновых его содержаниях вне нефтегазовых месторождений порядка 50 мг/л.

Таблица 58

**Среднее содержание  
фенолов в подземных водах**

Области распространения подземных вод	Число анализов	Содержание, мг/л	Встречаемость, %
Грунтовые воды . . . . .	18	1,1	50
Межпластовые воды вне нефтегазовых месторождений . . . . .	108	1,2	46
Воды нефтяных месторождений:			
непродуктивных горизонтов . . . . .	20	1,0	95
законтурные . . . . .	8	0,6	62
приконтурные . . . . .	13	3,0	25
Воды газовых месторождений . . . . .	6	2,4	100
Воды области разгрузки	37	0,4	59

Следующей важной особенностью количественной характеристики органического вещества подземных вод нефтегазовых месторождений является его структура, где летучие органические кислоты составляют 60—70%. Вне нефтегазовых месторождений основную часть органического вещества подземных вод (70—80%) составляют летучие нейтральные и основные соединения.

Таким образом, данные определений  $S_{орг}$  разных групп (нелетучих, летучих основных и нейтральных и летучих кислот) в подземных водах являются важнейшей их геохимической характеристикой, используемой в нефтепоисковой практике.

**Спектральные характеристики** органического вещества подземных вод также имеют важное нефтепоисковое значение [86]. Во ВСЕГИНГЕО В. К. Кирюхиным проведены исследования по изучению функционального состава органического вещества Западной Туркмении с помощью инфракрасной спектроскопии (ИКС) с целью выявления специфических спектральных характеристик органического вещества вод нефтегазовых месторождений.

Из приведенных на рис. 23 наиболее характерных спектров видно, что экстракты нефтяных вод (I) дают четкие полосы поглощения  $2960-2970 \text{ см}^{-2}$  и  $2870 \text{ см}^{-1}$ , которые связаны с валентными колебаниями СН-связей метильных групп. Поглощение метиленовыми группами проявляется в виде сложных полос также

в областях  $2923\text{--}2940\text{ см}^{-1}$  и  $2850\text{--}2860\text{ см}^{-1}$ . Особенно четко фиксируются полосы, обусловленные присутствием метильных групп в спектрах нейтральной и кислой фракций.

В спектрах поглощения экстрактов, не связанных с нефтяной залежью (III), поглощение метильными группами менее интенсивно и проявляется только в виде перегибов на плечах полос метиленовых групп. Спектры законтурных нефтяных вод (II) занимают промежуточное положение, т. е. полосы, обусловленные поглощением метильными группами, менее интенсивны, чем для приконтурных вод, однако проявляются более четко, чем в спектрах экстрактов вод непродуктивных горизонтов.

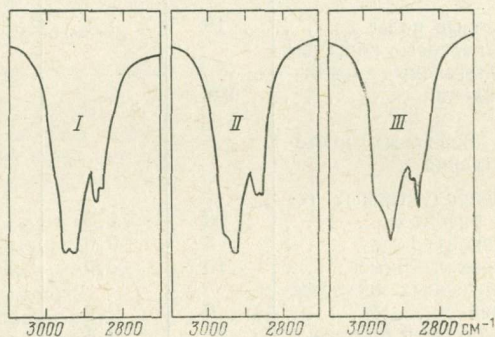


Рис. 23. Характерные колебательные контуры С—Н-связей экстрактов подземных вод нефтяных месторождений Западной Туркмении (I — приконтурных; II — законтурных; III — непродуктивных горизонтов)

Подобное соотношение прослеживается и в области деформационных колебаний  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп ( $1340\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ ).

Усиление интенсивности поглощения метильными группами объясняется повышенным содержанием нафтеновых, парафиновых и ароматических углеводородов, а также меньшей окисленностью органического вещества.

Характерное спектральное отличие нефтяных вод от вод непродуктивных горизонтов наблюдается и в области  $1660\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ . В спектрах нейтральных и кислых фракций приконтурных и законтурных нефтяных вод в указанной выше области наблюдается четкая полоса средней интенсивности, которую следует связать с возможным присутствием в водах амидов. Наиболее вероятной является третичная амидная группа. В спектрах экстрактов вод, не связанных с нефтяной залежью, «амидная» полоса не проявляется. Тот факт, что соединения с амидными группировками наблюдаются преимущественно в нефтяных водах, говорит о том, что сохранение таких характерных фрагментов органического вещества биогенного характера возможно в условиях слабого окис-

лительного и биохимического деструктирования, т. е. в условиях, близких к условиям нефтяного захоронения. Присутствие амидов в нефтяных водах хорошо коррелируется с общей тенденцией увеличения количества азотсодержащих органических соединений, что было установлено Е. А. Барс и С. С. Коган [21] в водах мезозоя Западно-Сибирской низменности и Волгоградско-Саратовского Поволжья.

Таким образом, метод инфракрасной спектроскопии позволил выявить некоторые характерные особенности водорастворенного органического вещества в различных типах подземных вод Западной Туркмении и показал, что органическая составляющая вод нефтяного типа характеризуется повышенным содержанием углеводородов и амидов. Это дает возможность использовать полученные спектральные характеристики в комплексе с другими химико-органическими показателями в качестве нефтепоисковых признаков.

## ГЛАВА VI

# СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАСПРОСТРАНЕНИЯ И ПРИРОДНЫЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЕЙ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Об изменениях органических веществ, происходящих в подземных водах, В. И. Вернадский высказал два чрезвычайно важных теоретических положения. Во-первых, по его мнению, органическое вещество подземных вод берет свое начало от почвенных растворов и, во-вторых, оно резко изменяется по мере движения вод на глубину.

Какие же изменения происходят в количественном содержании и качественном составе органического вещества подземных вод, находящихся в различных гидрогеологических условиях?

В табл. 59, 60 и на рис. 24 обобщены все вышеизложенные данные об органических веществах подземных вод различных областей их распространения и формирования. Их анализ показывает следующее. Как неоднократно указывалось выше, количественное содержание органических веществ ( $C_{орг. общ.}$ ) выражается суммой  $C_{орг.}$  трех основных групп веществ — нелетучих ( $C_{орг.}$ ), летучих нейтральных и основных ( $C_{орг. лет.}$ ) и летучих кислых ( $C_{орг. кислот}$ ). Такое выражение общей суммы водорастворенных органических веществ показало, что ранее при определении  $C_{орг. нелетучих}$  органических веществ учитывалось всего лишь 7—22% (в разных водах) органического вещества (см. рис. 24). Новые данные позволили по-иному оценить количественное содержание и состав органического вещества подземных вод. Так, по средним данным,  $C_{орг. общ.}$  в грунтовых водах равно 27,4 мг/л; в межпластовых артезианских водах вне нефтегазовых залежей — 48,5 мг/л, а в водах областей разгрузки — 52,5 мг/л. Таким образом, почти

в два раза происходит рост содержания органических веществ по мере движения подземных вод на глубину до 3 км. Причем этот

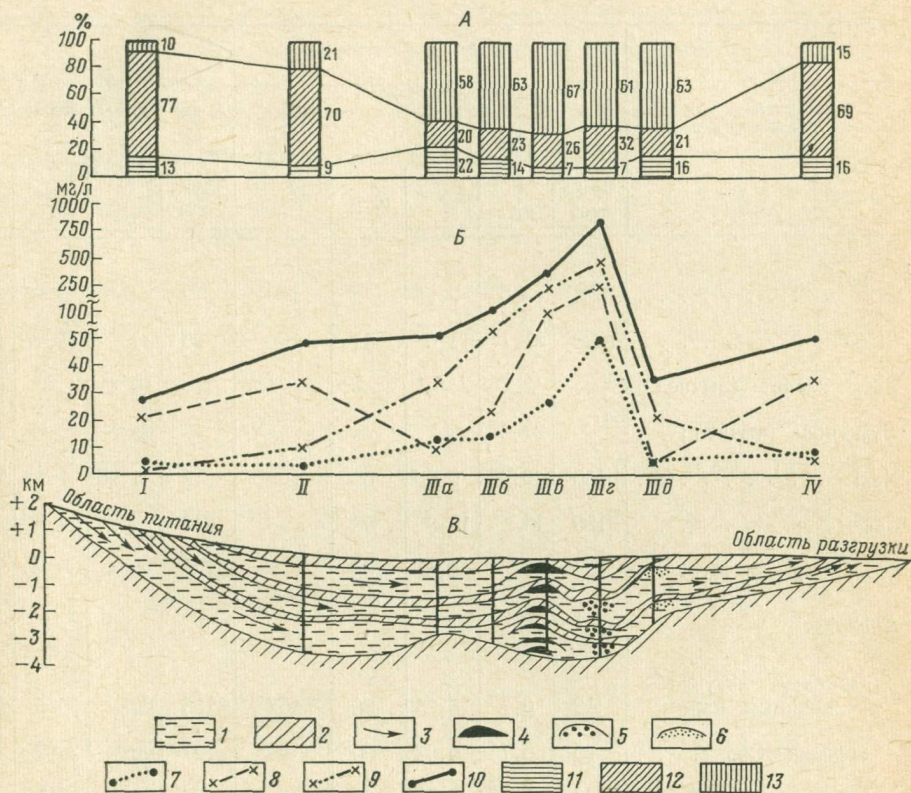


Рис. 24. Изменение содержания  $C_{орг.}$  разных групп органических веществ в подземных водах различных областей их формирования (А — процентные соотношения органического углерода разных групп органических веществ; Б — количественные изменения содержания органического углерода; В — схема гидрогеологических областей формирования подземных вод)

1 — водоносные области; 2 — водоупорные пласты; 3 — направление движения воды; 4 — нефтяные залежи; 5 — газоконденсатные залежи; 6 — газовые залежи; 7 —  $C_{орг.}$  нелет.; 8 —  $C_{орг.}$  лет.; 9 —  $C_{орг.}$  кислот; 10 —  $C_{орг.}$ ; 11 — нелетучие органические вещества; 12 — летучие нейтральные и основные вещества; 13 — летучие органические кислоты.

I — грунтовые воды областей питания; II — межпластовые артезианские воды вне нефтегазовых месторождений; IIIa — воды непродуктивных горизонтов нефтяных месторождений; IIIб — законтурные воды нефтяных месторождений; IIIв — приконтурные воды нефтяных месторождений; IIIг — воды газоконденсатных месторождений; IIIд — воды газовых месторождений; IV — воды областей разгрузки

рост идет равномерно за счет увеличения содержания всех трех групп органических веществ (в мг/л):

$C_{орг.}$  нелет. 3,6 → 4,1 → 8,6;  
 $C_{орг.}$  лет. 21,1 → 34,0 → 35,9;  
 $C_{орг.}$  кислот 2,7 → 10,4 → 80.

## Органические вещества подземных вод

Состав	Грунтовые воды					Межпластовые артези вне нефтегазовых ме		
	Число проб	$\bar{x}$ , мг/л	s	v, %	Встречае- мость, %	Число проб	$\bar{x}$ , мг/л	s
Сорг. . . . .	308	3,6	2,95	82	100	319	4,1	3,86
Сорг. лет. . . . .	28	21,1	11,6	54	100	29	34	15,4
Сорг. кислот (вычисл.)	—	2,7	—	—	—	—	10,4	—
Сорг. общ. (вычисл.) . .	—	27,4	—	—	—	—	48,5	—
Норг. . . . .	183	0,33	0,23	69	100	217	1,25	1,14
Сорг. : Норг. . . . .	180	13	12,8	98	—	210	24	24,9
О <sub>2ок.</sub> : Сорг. . . . .	190	0,5	0,31	65	—	103	0,4	0,25
<i>Кислоты:</i>								
жирные, летучие с водяным паром . . . . .	12	6,7	5,85	86	58	155	60	66,5
органические . . . . .	45	6,7	6,07	90	88	127	26	28,9
высокомолекулярные	40	0,09	0,09	100	65	35	0,15	0,15
нафеновые . . . . .	180	1,9	2,43	127	34	169	1,3	1,58
Фенолы . . . . .	18	1,1	0,74	52	50	108	1,2	1,78
<i>Люминесцирующие ве- щества:</i>								
гумус . . . . .	273	55	—	—	100	281	52	—
кислые смолы . . . . .	273	19	—	—	95	281	19	—
нейтральные смолы	273	17	—	—	78	281	16	—
масла . . . . .	273	4	—	—	19	281	7	—
углеводороды . . . . .	273	4	—	—	21	281	4	—
нафеновые кислоты	273	1	—	—	10	281	2	—

## различных областей их формирования

анские воды сторождений	Подземные воды нефтегазовых месторождений										
	Законтурные нефтяных месторожде- ний					Непродуктивных горизонтов нефтяных месторождений					
	v, %	Встре- чае- мость, %	Число проб	$\bar{x}$ , мг/л	s	v, %	Встре- чае- мость, %	Число проб	$\bar{x}$ , мг/л	s	v, %
94	100	86	15,4	22,6	147	100	68	13	11,9	91	100
45	100	15	25	14,7	59	100	14	12	10,1	84	100
—	—	—	70	—	—	—	—	35	—	—	—
—	—	—	110	—	—	—	—	60	—	—	—
91	100	36	0,60	0,73	122	100	29	0,64	0,63	98	100
102	—	36	23	29,8	128	—	29	18	14,9	82	—
56	—	48	0,7	0,41	59	—	1	0,5	—	—	—
110	58	16	196	233	119	69	22	93	27,8	29	63
111	93	13	152	178	117	100	26	67	79,7	118	100
100	71	17	0,5	0,55	105	58	22	0,04	0,01	35	41
121	38	38	6,6	8,2	123	58	30	1,4	1,4	102	66
151	46	8	0,6	0,4	63	62	20	1,0	1,0	104	95
—	99	56	50	—	—	100	69	52	—	—	100
—	88	56	22	—	—	87	69	19	—	—	81
—	63	56	13	—	—	57	69	13	—	—	64
—	28	56	5	—	—	19	69	7	—	—	27
—	22	56	8	—	—	37	69	5	—	—	21
—	11	56	2	—	—	1	69	4	—	—	22

Состав	Подземные воды нефти									
	Приконтурных нефтяных месторождений					Приконтурных газокон месторож				
	Число проб	$\bar{x}$ , мг/л	$s$	$v$ , %	Встречаемость, %	Число проб	$\bar{x}$ , мг/л	$s$		
С <sub>орг.</sub> . . . . .	343	26,5	30,9	116	100	10	58,6	24,5		
С <sub>орг. лет.</sub> . . . . .	28	95	81,6	85	100	5	267	260		
С <sub>орг. кислот (вычисл.)</sub>	—	250	—	—	—	—	500	—		
С <sub>орг. общ. (вычисл.)</sub> . .	—	370	—	—	—	—	826	—		
N <sub>орг.</sub> . . . . .	157	1,20	1,24	103	100	—	—	—		
С <sub>орг.</sub> : N <sub>орг.</sub> . . . . .	149	40	43,5	114	—	—	—	—		
O <sub>2ок.</sub> : С <sub>орг.</sub> . . . . .	150	0,7	0,63	89	—	—	—	—		
<i>Кислоты:</i>										
жирные, летучие с водяным паром . . . . .	35	510	614	120	82	5	959	669		
органические . . . . .	20	487	685	140	100	5	1096	760		
высокомолекулярные	44	0,2	0,19	95	36	13	0,1	—		
нафтеновые . . . . .	91	4,1	5,0	122	66	—	—	—		
Фенолы . . . . .	13	3,0	3,4	113	25	—	—	—		
<i>Люминесцирующие вещества:</i>										
гумус . . . . .	273	37	—	—	97	13	57	—		
кислые смолы . . . . .	273	24	—	—	81	13	26	—		
нейтральные смолы	273	13	—	—	53	13	16	—		
масла . . . . .	273	3	—	—	13	13	—	—		
углеводороды . . . . .	273	15	—	—	53	13	1	—		
нафтеновые кислоты	273	8	—	—	21	13	—	—		

газовых месторождений										Подземные воды областей разгрузки						
декаметровых		Приконтурных газовых месторождений														
$v$ , %	Встречаемость, %	Число проб	$\bar{x}$ , мг/л	$s$	$v$ , %	Встречаемость, %	Число проб	$\bar{x}$ , мг/л	$s$	$v$ , %	Встречаемость, %	Число проб	$\bar{x}$ , мг/л	$s$	$v$ , %	Встречаемость, %
41	100	57	7,6	7,2	94	100	215	8,6	10,8	125	100					
97	100	1	5,5	—	—	—	45	35,9	39,6	110	100					
—	—	—	22	—	—	—	—	8	—	—	—					
—	—	—	35	—	—	—	—	52,5	—	—	—					
—	—	37	0,68	0,52	76	100	69	0,68	0,75	111	100					
—	—	36	18	19,8	110	—	68	24	27,4	112	—					
—	—	34	1,0	0,7	68	—	69	0,9	0,91	103	—					
69	100	8	44	33,4	76	75	30	25,6	18,2	71	70					
69	100	2	44,7	—	—	100	41	20,1	16,9	85	100					
—	31	2	0,05	—	—	100	49	0,12	0,14	120	61					
—	—	30	0,5	0,6	118	66	77	2,3	3,19	139	67					
—	—	6	2,4	0,8	35	100	37	0,45	0,30	67	59					
—	100	35	40	—	—	89	124	57	—	—	100					
—	100	35	19	—	—	77	124	19	—	—	97					
—	100	35	16	—	—	43	124	14	—	—	71					
—	—	35	3	—	—	2	124	—	—	—	—					
—	13	35	19	—	—	77	124	9	—	—	36					
—	—	35	3	—	—	1	124	1	—	—	4					

Типизация подземных вод по содержанию органических веществ

Типы вод и условия их распространения				Общее среднее содержание органических веществ, мг/л	Соотношение разных групп органических веществ, %					
					нелетучие	летучие основные и нейтральные	летучие кислые			
Грунтовые воды	Области с гумидными условиями			75	25	55	20			
	Области с аридными условиями			50	15	70	15			
	Ненефтегазональные провинции	Области стока		80	10	70	20			
		Области разгрузки		65	15	70	15			
Глубокие напорные воды	Нефтегазональные провинции	Вне нефтегазовых месторождений	Области стока		110	5	75	20		
			Области разгрузки	Минеральные источники	150	10	75	15		
		Грязевые вулканы		320	20	70	10			
		Нефтегазональные провинции	Нефтегазовые месторождения	Газовые	В контуре газоносности		70	20	15	65
				Нефтяные	Непродуктивные горизонты		120	20	20	60
					За контуром нефтеносности		220	15	20	65
					В контуре нефтеносности		750	10	30	60
	Газоконденсатные	В контуре нефтеносности		1600	10	30	60			

В связи с равномерным ростом  $C_{\text{орг.}}$  разных групп соотношение между этими группами во всех водах вне нефтегазовых месторождений остается почти одинаковым:  $C_{\text{орг.}}$  9—16%;  $C_{\text{орг.}}$  лет. 69—77% и  $C_{\text{орг.}}$  кислот 10—21%. Следовательно, основную долю органического вещества во всех водах вне нефтегазовых месторождений составляют летучие нейтральные и основные соединения, к которым относятся летучие эфиры, летучие низкомолекулярные спирты (этиловый, метиловый, пропиловый), углеводороды (терпены, бензол и другие ароматические углеводороды), летучие амины и т. д.

Максимальное обогащение органическим веществом происходит в приконтурных водах нефтяных и газоконденсатных месторождений —  $C_{\text{орг.}}$  общ. соответственно равно 370 и 826 мг/л. Несколько меньше его содержат законтурные воды нефтяных месторождений (110 мг/л) и еще меньше — воды газовых месторождений (35 мг/л). Но несмотря на резкую разницу в содержании  $C_{\text{орг.}}$  в разных водах нефтегазовых месторождений, природа органического вещества этих вод, очевидно, одинакова. Об этом свидетельствуют практически одинаковые соотношения трех групп органических веществ:  $C_{\text{орг.}}$  7—22%;  $C_{\text{орг.}}$  лет. 20—32% и  $C_{\text{орг.}}$  кислот 58—67%. Таким образом, воды нефтегазовых месторождений существенно отличается от других вод преобладание в их составе органических кислот. В этой связи еще раз уместно вспомнить высказывание В. И. Вернадского, который писал, что специфический химический состав подземных вод нефтяных месторождений связан с наличием в них растворенных органических кислот и, в частности, жирных кислот.

Органические кислоты широко распространены во всех подземных водах, причем максимальной распространенностью и высоким содержанием отличаются именно жирные кислоты (табл. 59, рис. 25). Высокомолекулярные, в том числе и нафтеновые, кислоты содержатся в значительно меньших количествах, особенно в водах вне нефтегазовых месторождений. Так, если в приконтурных водах нефтяных месторождений содержится в среднем около 500 мг/л жирных кислот, то нафтеновых кислот в них найдено всего 4 мг/л, а высокомолекулярных — 0,2 мг/л.

Важно заметить, что содержание органических низкомолекулярных кислот возрастает в глубоких водах, распространенных вне нефтегазовых залежей, по сравнению с грунтовыми. Так, их количество (в мг/л) и распространенность (в %) в грунтовых, артезианских водах и водах области разгрузки изменяется следующим образом:

Метод отгонки с паром . . . . .	6,7 (58%) — 60 (58%) — 25,6 (70%)
Прямой метод . . . . .	6,7 (88%) — 26 (93%) — 20,1 (100%)

Интересно, что в водах областей питания низкомолекулярных кислот несколько меньше, чем в глубоких межпластовых водах,

что свидетельствует о процессах их накопления, происходящих в глубоких водах.

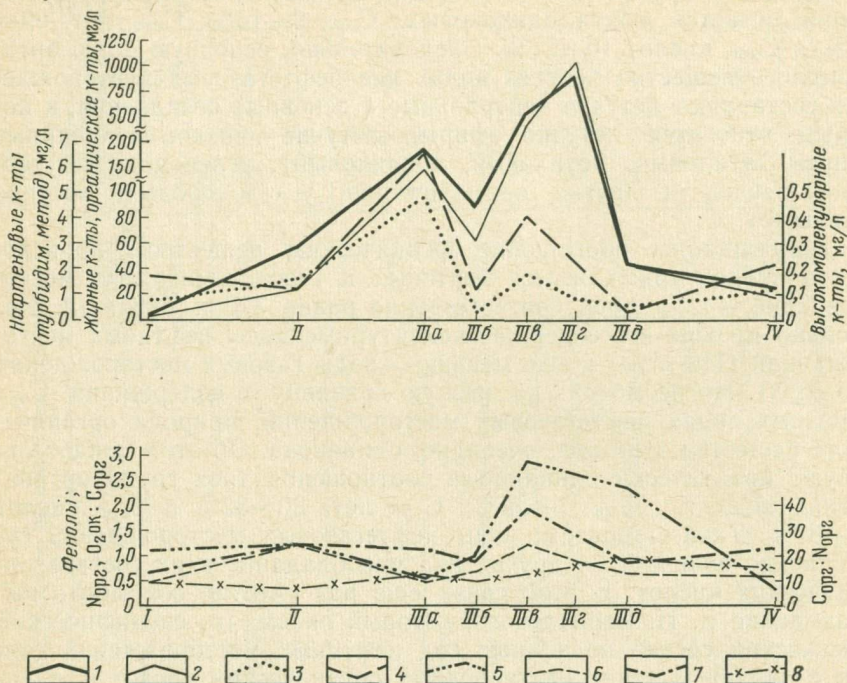


Рис. 25. Изменение содержания органических веществ в подземных водах различных областей их формирования

1 — жирные кислоты, летучие с водяным паром; 2 — органические кислоты, определенные прямым методом; 3 — высокомолекулярные кислоты; 4 — нафтеновые кислоты, определенные турбидиметрическим методом; 5 — фенолы; 6 —  $N_{орг.}$ ; 7 —  $C_{орг.} : N_{орг.}$ ; 8 —  $O_2 ок. : C_{орг.}$ . (I—IV — то же, что на рис. 24)

Что касается высокомолекулярных кислот, то их среднее содержание и распространенность в рассматриваемых трех группах вод (вне нефтегазовых залежей) следующее:

Нафтеновые кислоты . . . . . 1,9 (34%) → 1,3 (38%) → 2,3 (67%)  
 Высокомолекулярные кислоты . . . 0,09 (65%) → 0,15 (71%) → 0,12 (61%)

Как видим, содержание этих кислот в грунтовых, артезианских водах и водах областей разгрузки практически одинаково. Незначительно (в сторону повышения) оно изменяется и в водах нефтегазовых месторождений. Примерно такое же распределение, как и для высокомолекулярных кислот в рассматриваемых трех группах вод, наблюдается и для фенолов: 1,1 (50%) → 1,2 (46%) → 0,5 (59%), т. е. их встречаемость в водах вне месторождений одинакова, а содержание несколько уменьшается в водах областей

разгрузки по сравнению с грунтовыми и глубокими межпластовыми водами. В водах нефтяных месторождений содержание фенолов растет лишь в приконтурных водах нефтяных (3,0 мг/л) и газовых (2,4 мг/л) месторождений, тогда как в законтурных водах и водах непродуктивных горизонтов оно остается низким (0,6—1,0 мг/л).

По данным люминесцентного анализа можно видеть сравнительное постоянство состава люминесцирующих органических веществ — среди них преобладают гумусовые вещества (и спиртовые смолы) изобутиловой вытяжки, составляющие 37—57%, и кислые смолы (19—24%). При этом минимальное количество гумусовых веществ отмечается в приконтурных водах нефтяных и газовых месторождений (37—40% от суммы). Для этих же вод характерны наибольшее содержание и встречаемость углеводов — соответственно 15—19% и 53—77%.

Интересно, что во всех группах вод, за исключением приконтурных вод нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений, сохраняется более или менее одинаковое соотношение различных люминесцирующих веществ: гумус 50—57%; кислые смолы 19—22%; нейтральные смолы 13—17%; масла 4—7%; углеводороды 4—9% и кислоты 1—4%. Вероятно, это постоянство соотношений может свидетельствовать об устойчивости указанных групп органических веществ в водах различных обстановок. И лишь нефтегазовые залежи влияют на изменение этого соотношения в сторону увеличения углеводов в водах и уменьшения гумусовых веществ.

Сравнительная оценка содержаний  $N_{орг.}$  в разных водах показывает, что азот накапливается по мере движения вод в глубокие части стратисферы: если в грунтовых водах  $N_{орг.}$  содержится в количестве 0,33 мг/л, то в большинстве глубоких вод его содержание увеличивается до 0,60—0,68 мг/л, а в межпластовых водах и приконтурных водах нефтяных месторождений до 1,20—1,25 мг/л. Однако относительное количество азотсодержащих соединений максимальное в грунтовых водах ( $C_{орг.} : N_{орг.} = 13$ ) и минимальное в приконтурных водах нефтяных месторождений ( $C_{орг.} : N_{орг.} = 40$ ).

Наименьшей окисляемостью органического вещества ( $O_2 ок. : C_{орг.}$  менее 0,6) отличаются грунтовые и межпластовые воды вне нефтегазовых месторождений, а также воды непродуктивных горизонтов нефтяных месторождений. Органическое вещество других групп вод (особенно газовых месторождений) менее устойчиво к окислению ( $O_2 ок. : C_{орг.}$  более 0,6).

Выше уже указывалось на сравнительно малое изменение процентного содержания нелетучих органических веществ (по сравнению с общей суммой) во всех изученных водах — 7—22% (см. рис. 24). Как известно, к нелетучим веществам относятся смолы, гумусовые вещества, битумы (углеводороды, масла), высокомолекулярные органические кислоты, нелетучие фенолы, углеводы, аминокислоты и др. Большинство из этих веществ определено

в водах количественно. Они довольно устойчивы в подземных водах и могут быть отнесены к постоянно присутствующей стабильной группе водорастворенных органических соединений. Менее устойчивы летучие органические соединения, в том числе жирные кислоты.

### ОЦЕНКА ЗАКОНА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

В предыдущих главах рассматривалось распределение различных органических веществ (и их показателей) в подземных водах. Гистограммы распределения органических веществ, приведенные на ряде рисунков, в подавляющем большинстве случаев дают  $j$ -образную кривую, которая характеризуется асимптотическим приближением нисходящей и восходящей ветвей к координатным осям. В соответствии с геохимической интерпретацией этой кривой, данной М. Е. Альтовским [8],  $j$ -образные кривые отвечают областям неустойчивых концентраций первоначального накопления компонентов химического состава подземных вод.

Предположительно можно отметить, что отсутствие во всех случаях симметричной, одновершинной кривой, которая бы свидетельствовала о состоянии вещества, близкого к физико-химическому равновесию, подтверждает наличие неустойчивого, нестабильного состояния органических веществ во всех типах подземных вод. Эта неустойчивость характерна даже для вод нефтяных месторождений, для которых С. И. Смирновым [170] в отношении ионно-солевого состава показана полная стабилизация природного раствора.

Однако, если сравнить колебания коэффициента вариации (см. табл. 59) для разных показателей органического вещества в водах различных групп, то можно видеть наименьшую его изменчивость (а следовательно, и влияние меньшего числа факторов) для приконтурных вод нефтяных и газоконденсатных месторождений (табл. 61).

Как видно из данного расположения групп вод (по увеличению пределов изменений), наибольшая изменчивость содержания органических веществ характерна для межпластовых артезианских вод вне нефтяных месторождений, а также для вод непродуктивных горизонтов нефтяных месторождений. Следовательно, можно сделать вывод о том, что число факторов, воздействующих на формирование органической составляющей подземных вод, увеличивается в глубоких горизонтах стратисферы. Очевидно, при этом большое влияние оказывает повышение температуры и давления, более активно идут процессы взаимодействия вод и пород и т. д. В водах областей разгрузки, т. е. на конечном этапе истории подземных вод, факторы формирования органической составляющей стабилизируются. То же имеет место в водах, оконтуривающих нефтяные залежи, где существует замедленный водообмен.

Известно, что выявление или оценка закона распределения той или иной величины составляет существенную проблему математической статистики, так как, зная закон распределения, можно анализировать, сравнивать и предсказывать процессы, приводящие к данному закону распределения интересующей нас величины.

Таблица 61

**Изменения коэффициента вариации содержания органических веществ в различных группах подземных вод**

Группы подземных вод	Пределы изменений
Воды газоконденсатных месторождений . . . . .	41—97
Приконтурные воды нефтяных месторождений . . . . .	85—140
Воды области разгрузки . . . . .	67—139
Грунтовые воды . . . . .	52—127
Воды газовых месторождений . . . . .	35—118
Законтурные воды нефтяных месторождений . . . . .	59—147
Воды непродуктивных горизонтов нефтяных месторождений . . . . .	29—118
Межпластовые артезианские воды . . . . .	45—151

Проведенная нами графическая проверка закона распределения основных показателей содержания органического вещества —  $C_{орг.}$ ,  $C_{орг. лет.}$  и органических кислот — показала, что для них характерно логнормальное распределение (рис. 26, 27, 28).

Из теории вероятностей известно, что случайные величины, зависящие от достаточно большого числа одинаково влияющих независимых или слабозависимых факторов, приближенно подчиняются нормальному закону тем точнее, чем большее количество различных факторов влияет на случайную величину и когда все факторы имеют на нее одинаковое влияние. Если факторы, от которых зависит величина,

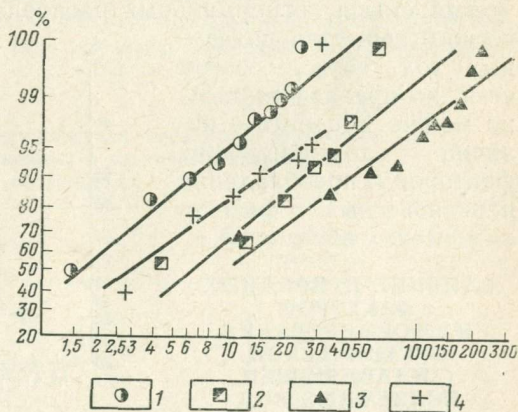


Рис. 26. Проверка гипотезы о логнормальном распределении  $C_{орг.}$  в подземных водах

1 — грунтовые воды; 2 — воды непродуктивных горизонтов нефтяных месторождений; 3 — приконтурные воды нефтяных месторождений; 4 — воды газовых месторождений

влиют не в равной степени и есть какие-то отдельные факторы, которые доминируют, то случайная величина распределена не по нормальному закону.

Как пишет И. П. Шарапов [205], в геологии нередко приходится сталкиваться с логнормальным распределением случайных величин, в частности содержаний химических элементов в гранитах (Л. Г. Аренс это явление назвал основным законом геохимии). Д. А. Родионов [156] показал, что логнормальная функция является наиболее распространенной для распределения содержаний компонентов (элементов и минералов) в изверженных горных породах. По данным С. И. Смирнова [170], для многих случаев распределения компонентов в подземных водах характерны асимметричные распределения, описываемые логнормальным законом.

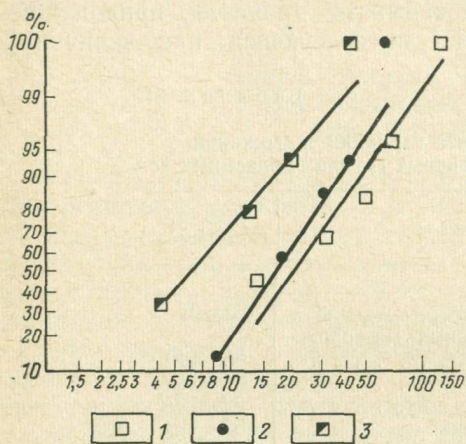


Рис. 27. Проверка гипотезы о логнормальном распределении  $C_{орг}$  лет. в подземных водах

1 — артезианские воды; 2 — законтурные воды нефтяных месторождений; 3 — воды непродуктивных отложений нефтяных месторождений

Как показали наши исследования, вышесказанное полностью относится к органической составляющей подземных вод. Геохимический смысл логнормальных распределений компонентов органического вещества подземных вод еще не совсем ясен, но предположительно можно говорить о наличии доминирующих факторов и преобладании неравновесных физико-химических обстановок.

### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ФАКТОРОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Содержание и распределение органических веществ в подземных водах во многом зависит от природных физико-географи-

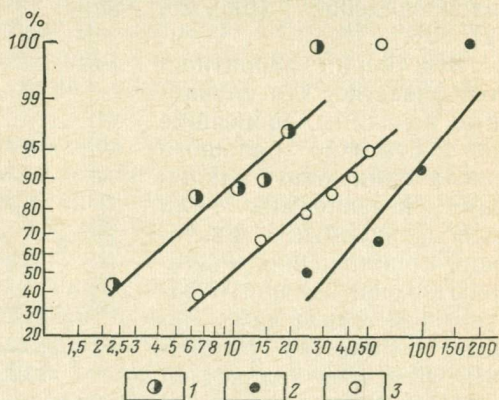


Рис. 28. Проверка гипотезы о логнормальном распределении карбоновых кислот в подземных водах

1 — грунтовые воды; 2 — законтурные воды нефтяных месторождений; 3 — воды области разгрузки

ческих и геолого-гидрогеологических условий. На количественный и качественный состав его влияют глубина циркуляции вод, активность водообмена, температура, минерализация и химический тип воды, щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия, нефтегазоносность и содержание органических веществ в породах, микробиологические процессы и др. Коротко рассмотрим влияние этих условий и факторов.

Влияние физико-географических условий на грунтовые воды несомненно. Так, грунтовые воды севера европейской части СССР сравнительно богаты органическими веществами ( $C_{орг}$  в среднем около 10 мг/л), так как для района характерны низкие среднегодовые температуры, обилие влаги, большая заболоченность, богатая наземная растительность, тесная связь поверхностных и грунтовых вод. В этих условиях не происходит полного разложения остатков наземной растительности, что ведет к обогащению грунтовых вод органическими веществами поверхностного происхождения. Сказанное относится также к грунтовым водам Восточной Сибири (Якутия, Восточные Саяны).

В изученных нами грунтовых водах южных и западных районов меньше влаги, значительно более высокие температуры, менее богатая растительность, разложение которой на земной поверхности идет более интенсивно. В грунтовых водах горно-складчатых областей расчлененный рельеф способствует усиленному поверхностному стоку и увеличению скорости водообмена, окисление органического вещества происходит интенсивно. Все это не благоприятствует накоплению больших количеств органических веществ в грунтовых водах горных районов.

Для примера в табл. 62 приводится среднее вычисленное общее содержание органических веществ в грунтовых водах пяти разных районов, для которых имеются данные о  $C_{орг}$  всех трех групп органических веществ (нелетучих, летучих нейтральных и основных и летучих кислот).

Таблица 62

Общее содержание органических веществ в грунтовых водах, распространенных в различных природных обстановках

Районы	Содержание, мг/л
Восточные Саяны . . . . .	80
Якутия . . . . .	75
Копет-Даг . . . . .	55
Северный Кавказ . . . . .	50
Южная Камчатка . . . . .	50

Содержание органического вещества в подземных водах изменяется в зависимости от глубины их залегания. В грунтовых

водах и в верхних частях водоносных горизонтов артезианских бассейнов по мере движения вод до некоторой относительно небольшой глубины происходит уменьшение органического вещества вследствие его адсорбции, коагуляции и механической задержки породами зоны аэрации и водовмещающими породами. Аналогичное явление для почвенных растворов отмечается почвоведомы, установившими, что при движении вод через почвенный покров, наряду с процессами растворения органических веществ из почв (главным образом фульвокислот и частично гуминовых кислот и их щелочных и аммиачных солей), происходят процессы осаждения органического вещества из вод в почву при изменении рН среды, концентрации и состава минеральных солей и других условий.

Об уменьшении органического вещества в неглубоких водах по мере их погружения свидетельствуют данные о величинах  $C_{орг.}$  в грунтовых водах севера европейской части СССР [207]. Здесь в самых верхних горизонтах содержание  $C_{орг.}$  в среднем равно 16,1 мг/л, в более глубоких водах (из нисходящих родников в долинах рек) оно уменьшается до 7,3 мг/л и еще в более глубоких (напорных) водах составляет 1,9 мг/л. Количество  $N_{орг.}$  в этих водах также соответственно уменьшается в среднем от 1,23 до 0,45 и далее до 0,12 мг/л.

Некоторое уменьшение органического вещества с глубиной (до 100—200 м) отмечено в Подмосковном артезианском бассейне: в водах верхнего карбона ( $C_{орг.}$  2,9 мг/л и  $N_{орг.}$  0,15 мг/л) и в водах нижезалегающего среднего карбона ( $C_{орг.}$  2,0 мг/л и  $N_{орг.}$  0,11 мг/л) [206].

Однако уменьшение органического вещества с глубиной происходит только в верхних частях водоносных горизонтов. При дальнейшем погружении вод на глубину до 2—3 км в них происходит концентрирование органического вещества. Так, например, если в грунтовых водах общее количество органического вещества в среднем составляет  $\approx 55$  мг/л, то в глубоких межпластовых водах (вне нефтегазовых месторождений) оно повышается почти до 100 мг/л, т. е. примерно в два раза. В отдельных районах зависимость содержания органического вещества от глубины выражается следующими показателями (табл. 63, рис. 29).

Роль фактора глубины залегания вод в увеличении содержания органических веществ в глубоких подземных водах является не непосредственной, а косвенной, так как при этом увеличиваются температура и давление, непосредственно влияющие на растворимость нефти и рассеянного органического вещества, большее значение приобретает фактор времени и др.

Проведенный корреляционный анализ (порядковая корреляция) показал, что в приконтурных водах многих нефтегазоносных бассейнов, как правило, существует положительная корреляционная связь между содержанием органических веществ и глубиной залегания вод (табл. 64).

Температурный фактор имеет существенное значение в мобилизации органических веществ подземных вод, оказывая положительное воздействие на растворение рассеянного органического вещества пород и растворимых продуктов нефти (рис. 30).

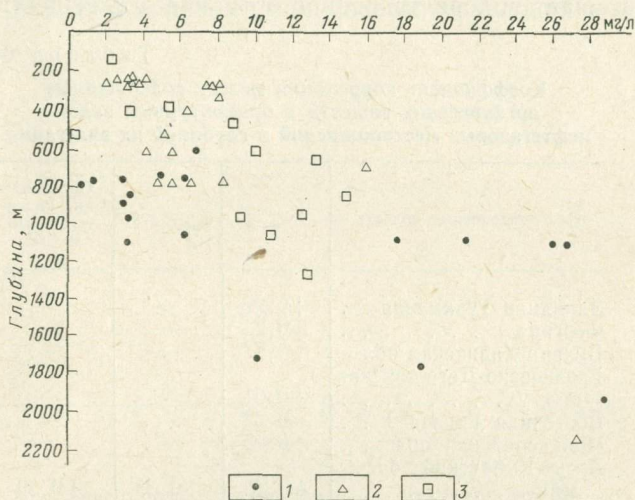


Рис. 29. Зависимость содержания  $C_{орг}$  от глубины залегания подземных вод

1 —  $C_{орг}$  в водах непродуктивных горизонтов Бухаро-Хивинской области; 2 —  $C_{орг}$  в приконтурных водах Дагестана; 3 —  $C_{орг}$  лет. в водах непродуктивных горизонтов Западной Туркмении

Таблица 63

**Изменение содержания органических веществ подземных вод с глубиной**

Показатели	Западно-Туркменский бассейн	Ангаро-Ленский бассейн	Южная Камчатка
Увеличение глубины залегания вод, м . . .	До 2700	До 1000	До 500
Содержание органического вещества в грунтовых водах, мг/л . .	55	80	50
Содержание органического вещества в артезианских водах, мг/л	107	100	76

Значение повышения температуры для растворимости органических веществ общеизвестно и подтверждено многочисленными экспериментами. Изменение температуры влияет также на

метаморфизацию органического вещества как непосредственно (например, деструкция), так и через биохимический фактор. Известно, что высокие температуры оказывают угнетающее влияние на жизнедеятельность микрофлоры, которая в свою очередь активно перерабатывает водорастворенное органическое вещество.

Таблица 64

Коэффициент корреляции между содержанием органических веществ в приконтурных водах нефтегазовых месторождений и глубиной их залегания

Нефтегазоносные области	$C_{орг.}$	$C_{орг.}$ лет.	Органические кислоты (прямой метод)
Западная Туркмения . . .	+0,22	—	—
Фергана . . . . .	+0,25	—	—
Бухаро-Хивинская обл. . .	+0,67	—	—
Грозненско-Дагестанская обл. . . . .	+0,61	—	—
Восточная Грузия . . . . .	-0,29	—	—
Прикаспийская обл. . . . .	+0,25	—	—
Азово-Кубанский бассейн . . . . .	+0,25	+0,39	+0,30
Западно-Сибирский бассейн . . . . .	+0,80	—	+0,90
Среднее и Саратовское Поволжье . . . . .	+0,39	—	—

Корреляционная связь между содержанием органических

Районы	$C_{орг.}$				Грунто- вые воды
	Грунто- вые воды	Артези- анские воды	Воды непро- дуктивных горизонтов нефтяных месторожде- ний	Приконтурные воды нефте- газовых месторожде- ний	
Западная Туркмения . . . . .	+0,09	+0,28	+0,50	-0,29	-0,37
Фергана . . . . .	-0,08	-0,50	—	+0,05	—
Днепровско-Донецкая впадина . . . . .	+0,32	—	—	—	—
Бухаро-Хивинская обл. . . . .	—	+0,34	+0,49	+0,10	—
Ангаро-Ленский бассейн . . . . .	+0,90	-0,05	—	—	-0,02
Восточная Грузия . . . . .	+0,10	—	—	+0,02	—
Азово-Кубанский бассейн . . . . .	—	—	+0,83	+0,14	—
Северная Болгария . . . . .	+0,08	+0,12	—	—	—
Западно-Сибирский бассейн . . . . .	0	-0,09	—	—	—
Подмосковный бассейн . . . . .	—	+0,31	—	—	—
Терско-Кумский бассейн . . . . .	—	+0,19	—	—	—
Грозненско-Дагестанская обл. . . . .	-0,21	—	—	-0,11	+0,55

Однако это общее положение не всегда проявляется в природе в чистом виде, иногда затухая под влиянием других условий и факторов. Поэтому проведенная корреляция между содержанием органических веществ в подземных водах и их температурой в ряде случаев показала отрицательную корреляционную связь (табл. 65). Так, например, при сочетании высоких температур

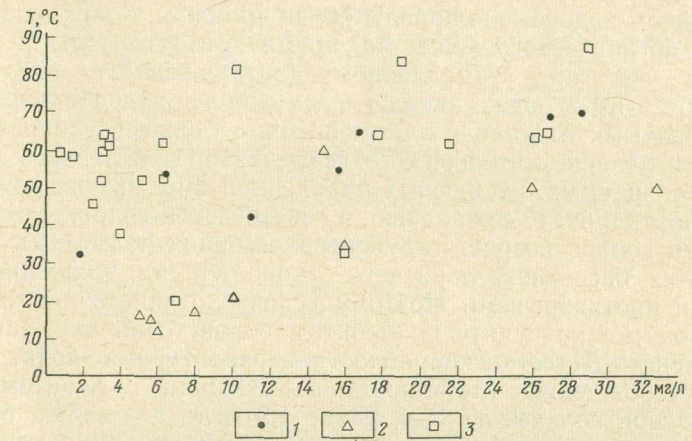


Рис. 30. Зависимость содержания  $C_{орг.}$  от температуры подземных вод

1 — законтурные воды Туркмении; 2 — воды непродуктивных горизонтов Азово-Кубанского бассейна; 3 — воды непродуктивных горизонтов Бухаро-Хивинской области

Таблица 65

веществ в подземных водах и их температурой

	$C_{орг.}$ лет.			Органические кислоты (прямой метод)			
	Артези- анские воды	Воды непро- дуктивных горизонтов нефтяных месторожде- ний	Приконтурные воды нефте- газовых месторожде- ний	Грунто- вые воды	Артези- анские воды	Воды непро- дуктивных горизонтов нефтяных месторожде- ний	Приконтурные воды нефте- газовых месторожде- ний
—	+0,55	—	+0,94	—	+0,22	—	
—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	
+0,09	—	—	—	+0,15	—	—	
—	—	+0,11	—	—	—	-0,18	
—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	+0,21	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	

и низких значений рН летучие органические кислоты будут уходить из водного раствора. В грунтовых водах северных районов низкие температуры, угнетающая микробиологический фактор, будут способствовать накоплению органического вещества в водах и т. п.

Весьма существенное влияние на обогащенность подземных вод органическим веществом оказывает их динамичность. При интенсивном водообмене породы более проницаемы, в них содержится меньше органического вещества, время контакта воды и породы меньше, чем при замедленном (затрудненном) водообмене. В связи с этим в водах, заключенных в более водообильных и водопроницаемых пластах идвигающихся с большей скоростью, содержится меньше органического вещества по сравнению с водами слабопроницаемых водоносных пород, имеющих низкие коэффициенты фильтрации. К сожалению, в генетической гидрогеологии еще не решен вопрос возраста глубокозалегающих подземных вод артезианских бассейнов, а расчеты скоростей их движения ненадежны и противоречивы. Поэтому условно о динамичности и скорости вод можно судить по дебитам водоисточников. Например, в Грозненско-Дагестанской области в законтурных водах нефтяных месторождений, отобранных из скважин с дебитом более 300 м<sup>3</sup>/сутки, количество  $C_{орг.}$  равно 1,9 мг/л, а в водах, отобранных из скважин с дебитом менее 300 м<sup>3</sup>/сутки, — 4,9 мг/л. Подобная зависимость  $C_{орг.}$  от дебитов наблюдалась и в других районах [211].

Как известно, на динамичность подземных вод влияют структурные особенности района. Например, на участках нефтегазовых месторождений по сравнению с остальными областями глубокого залегания вод скорость движения подземных вод значительно уменьшается (приконтурные воды часто существенно отличаются даже от законтурных вод более высокой величиной минерализации). То же самое относится к поднадвиговым частям структур, где движение вод часто замедленно по сравнению с надвиговыми их частями. В связи с этим в водах нефтяных месторождений (особенно контактирующих с нефтяными и газоконденсатными залежами) содержание органических веществ является максимальным.

В большинстве случаев (как это наблюдается в Грозненско-Дагестанской области) экранирующее влияние тектонических нарушений приводит к обогащению вод поднадвиговых структур органическими веществами.

Известное влияние на формирование органической составляющей подземных вод оказывает величина их минерализации и химический состав. Еще давно было известно для вод нефтяных месторождений, что маломинерализованные щелочные воды содержат больше нафтеновых кислот, чем высокоминерализованные хлоридно-натриевые и хлоридно-натриево-кальциевые воды, что объясняется лучшей растворимостью щелочных солей нафтеновых кислот по сравнению с их щелочноземельными солями.

М. Е. Альтовский [8] провел сравнительную оценку содержания органических веществ в водах различного химического состава, которая показала определенную зависимость (табл. 66).

Таблица 66

Содержание  $S_{орг.}$  в подземных водах различного химического типа

Химический тип воды (по преобладанию ионов)	Число проб	Содержание, мг/л
Гидрокарбонатно-хлоридно-натриевый и хлоридно-гидрокарбонатно-натриевый . . . . .	83	27,1
Хлоридно-натриевый . . . . .	66	19,4
Хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатно-натриевый . . . . .	33	13,2
Хлоридно-натриево-кальциевый и хлоридно-натриево-магниевый . . . . .	86	11,3

Как видно из табл. 66, наиболее обогащены органическим веществом щелочные воды, а наименее хлоридно-натриево-кальциевые и хлоридно-натриево-магниевые воды. Следовательно, высокие концентрации ионов кальция и магния снижают содержание органических веществ в водах. Это может быть связано с плохой растворимостью в воде кальциевых и магниевых солей органических кислот или с коагуляцией (высаливанием) органических соединений этими ионами.

Таблица 67

Среднее содержание органических веществ в приконтурных водах разного химического состава нефтегазовых месторождений и межпластовых артезианских вод вне нефтегазовых месторождений, мг/л

Химический тип воды (по преобладанию ионов)	Приконтурные воды			Артезианские воды вне месторождений		
	$S_{орг.}$	$S_{орг.}$ лет.	Органические кислоты	$S_{орг.}$	$S_{орг.}$ лет.	Органические кислоты
Сульфатно-гидрокарбонатно-натриево-кальциевый и сульфатно-хлоридно-натриево-кальциевый . . . . .	—	—	—	3,8	—	13
Гидрокарбонатно-хлоридно-натриевый, хлоридно-гидрокарбонатно-натриевый и хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатно-натриевый . . . . .	32,4	204	700	7,6	71	22
Хлоридно-натриевый . . . . .	20,2	80	27	7,8	43	20
Хлоридно-натриево-кальциевый и хлоридно-натриево-магниевый . . . . .	16,3	—	—	11,8	—	—

М. Е. Альтовский объединил как воды нефтегазовых месторождений, так и воды вне месторождений (см. табл. 66). Нами же проведена сравнительная оценка отдельно для указанных выше вод, которая подтвердила зависимость, выявленную М. Е. Альтовским, лишь для приконтурных вод нефтегазовых месторождений (табл. 67).

Как видим из табл. 67, в приконтурных водах органическое вещество всех трех основных групп (нелетучих, летучих нейтральных

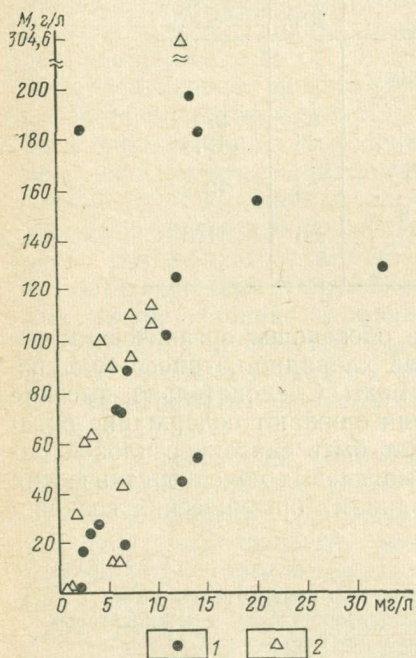


Рис. 31. Зависимость содержания  $C_{орг}$  от минерализации воды

1 — артезианские воды вне нефтегазовых месторождений Западной Туркмении;  
2 — артезианские воды вне нефтегазовых месторождений Ферганы

и основных и летучих кислот) уменьшается от щелочных к хлоридно-натриевым и хлоридно-натриево-кальциевым водам. Что же касается органического вещества вод вне нефтегазовых месторождений, то химический тип воды особого влияния на его содержание не оказывает и даже замечается рост  $C_{орг}$  от маломинерализованных сульфатных вод к солевым водам и рассолам. Действительно, проведенная корреляция между  $C_{орг}$  и минерализацией артезианских вод вне нефтегазовых месторождений показала положительную связь (табл. 68, рис. 31). Из данных таблицы следует, что при сравнительно небольшой минерализации вод (в среднем 7,5 г/л) существует надежная прямая связь между содержанием  $C_{орг}$  и минерализацией воды. Однако в каждом конкретном районе для разных групп вод наблюдается индивидуальная картина (табл. 69).

Так, например, в Западной Туркмении в водах областей пита-

ния и разгрузки для  $C_{орг}$  лет. отмечена отрицательная связь с минерализацией, а для органических кислот — положительная.

В Ангаро-Ленском бассейне в глубоких артезианских водах для  $C_{орг}$  получена положительная связь, а для  $C_{орг}$  лет. — отрицательная. Очевидно, эти различия связаны с тем, что для различных индивидуальных органических соединений, входящих в группы летучих и нелетучих органических веществ, существуют свои пределы растворимости и определенные условия нахождения в растворе, зависящие от его минерализации и состава. В целом все же можно считать, что для большинства органических веществ существует положительная корреляционная связь с минерализа-

Зависимость между содержанием  $C_{орг.}$  и минерализацией межпластовых вод  
вне нефтегазовых месторождений

Минерализация, г/л	$C_{орг.}$											
	0—1	1—2	2—3	3—4	4—5	5—6	6—7	7—8	8—9	9—10	>10	<i>n</i>
0—2	24	36	32	14	9	2	3	1	2		3	126
2—4	3	2	7	3	1	2						18
4—6	2		7	2	1							12
6—8		4										4
8—10	2		3	1							1	7
10—12	2	1										3
12—14		1	2	1					1			5
14—16	3	5	4	2		2	1					17
16—18	8	7	8	2	2		1					28
18—20	1	2										4
>20		1	2	2	3	2	4	3		2	14	33
<i>n</i>	45	59	65	27	16	8	9	5	2	3	18	257

$C_{орг.}$  (среднее) = 3,2 мг/л  $r = +0,4$

$M$  (среднее) = 7,5 г/л  $s_r = 0,0525$

Если  $r > 3s_r$ , связь надежная

цией воды. Подтверждением этому являются и результаты экспериментов, проведенных И. Г. Киссиным и др. [128] по выщелачиванию органических веществ из пород дистиллированной водой и хлор-натриевым раствором с минерализацией 97 г/л. Они показали, что в солевой раствор во всех случаях переходило больше органического вещества, чем в дистиллят. Наши эксперименты по взаимодействию вод и пород свидетельствуют о некотором повышении минерализации воды, наряду с увеличением содержания органического вещества.

Таким образом, можно определенно говорить о параллельном росте величин минерализации воды и концентрации органического вещества до какого-то предела минерализации, при котором органическое вещество перестает накапливаться в водах. В то же время нельзя говорить и об отрицательной роли даже больших величин минерализации воды в концентрировании органического вещества. Об этом свидетельствуют сравнительно высокие количества органических веществ в сверхкрепких рассолах Ангаро-Ленского бассейна [138].

Некоторое значение для миграции и концентрации органического вещества в подземных водах имеют кислотно-щелочные условия. Они влияют на переход органического вещества из почв, пород и нефтей в воду, его нахождение в воде и выпадение в осадок. Так, почвоведы считают [145], что фульвокислоты осаждаются гидроксидами оснований (бария и кальция) только в щелочной среде



при  $pH > 8$ . При более низком  $pH$  соли этих кислот будут переходить из почвы в водный раствор. Известно также, что кислый раствор извлекает больше органического вещества из пород, чем щелочной. Кроме того, в зависимости от  $pH$  воды в нее будут переходить органические соединения кислотного, нейтрального и основного характера. Большое значение кислотно-щелочные условия имеют для органических кислот, особенно летучих, так как последние при высоких температурах и низких  $pH$  могут улетучиваться из воды. Это хорошо иллюстрируется низким содержанием (1,5 мг/л) летучих жирных кислот в воде Верхне-Юрьевского источника (влк. Эбеко, о-в Парамушир), имеющей  $pH = 1$ , тогда как в водах Южной Камчатки с  $pH = 7-8$  эти кислоты содержатся в количестве десятков миллиграммов на литр [215]. Положительная корреляционная связь между  $pH$  и содержанием органических кислот, определенных прямым методом, наблюдается во многих случаях (табл. 70).

Таблица 70

Корреляционная связь между  $pH$  и содержанием органических кислот в подземных водах

Районы	Типы вод	$r$
Западная Туркмения То же	Грунтовые воды . . . .	+0,63
	Воды непродуктивных горизонтов нефтяных месторождений . . . .	-0,21
Ангаро-Ленский бассейн То же	Артезианские воды . .	+0,03
	Воды области разгрузки	-0,25
Прикаспийская впадина	Воды непродуктивных горизонтов нефтяных месторождений . . . .	+0,15
	Приконтурные воды нефтяных месторождений . . . . .	+0,39
Азово-Кубанский бассейн То же	Воды газоконденсатных месторождений . . . .	+0,98
	Воды непродуктивных горизонтов нефтяных месторождений . . . .	+0,30
„	Воды области разгрузки	+0,70

Однако для  $C_{орг.}$  и  $C_{орг. лет.}$  определенной связи с  $pH$  не обнаруживается. Имеется большое число данных, характеризующих положительную корреляционную связь  $C_{орг.}$  с  $pH$  (например, для вод Терско-Кумского бассейна  $r = +0,52$ , для вод грязевых вулканов Туркмении  $r = +0,50$ , для приконтурных вод нефтяных месторождений Восточной Грузии  $r = +0,54$  и др.). Во многих случаях наблюдается и отрицательная корреляционная связь (для вод областей разгрузки Западной Туркмении  $r = -0,50$ ; для артезианских вод Днепровско-Донецкой впадины  $r = -0,65$ ; для

законтурных вод нефтяных месторождений Грозненско-Дагестанской области  $r = -0,72$  и т. п.).

Окислительно-восстановительная обстановка оказывает влияние на направленность процессов превращения органических веществ. В окислительных условиях (грунтовые воды и воды верхних частей водоносных горизонтов в артезианских бассейнах) происходит окисление органических веществ, приводящее к уменьшению общего их количества и появлению в водах промежуточных продуктов окисления.

В переходной (кислородно-сероводородной) обстановке все еще продолжается некоторое окисление органических веществ, однако уменьшение количества кислорода в воде останавливает процесс полного окисления органических веществ до конечных продуктов. Переходная обстановка характеризуется неустойчивым геохимическим режимом, в ней содержание органического вещества в водах изменяется в широких пределах.

В восстановительной обстановке органические вещества находятся в наиболее устойчивом состоянии, хотя и в этих условиях происходит их биологическое окисление.

Окислительно-восстановительные условия оказывают заметное влияние на развитие микрофлоры в подземных водах. Так, например, по данным З. И. Кузнецовой [113], в водах окислительной обстановки не развиваются бактерии, окисляющие нафталин и восстанавливающие сульфаты. В водах нефтяных месторождений, для которых характерна восстановительная обстановка, развиваются сульфатредуцирующие и тионовокисляющие бактерии. Таким путем микрофлора в зависимости от Eh влияет на изменение качественного состава органического вещества подземных вод.

Что касается корреляционных связей между окислительно-восстановительным потенциалом и содержанием органических веществ в подземных водах, то четкой зависимости не получено (табл. 71).

Очевидно, вопрос о взаимозависимости между Eh и органическим веществом является более сложным, чем это представляется в теоретическом плане. Так, например, следует учитывать также и влияние самого органического вещества (его количества и состава, в частности кислородсодержащих соединений) на изменение величины Eh (при увеличении содержания органического вещества Eh может резко понизиться). Поэтому принципиально отмечая определенную роль окислительно-восстановительных условий в формировании органической составляющей подземных вод, следует считать этот вопрос чрезвычайно сложным, требующим специального изучения.

Участие микроорганизмов в биогенном изменении минерального и особенно газового состава подземных вод хорошо известно. Однако еще большее влияние микрофлора оказывает на изменение содержания и состава органических веществ в подземных водах, являющихся для нее источником питания [110].

## Корреляционная связь между Eh и содержанием органических веществ в подземных водах

Районы	Типы вод	$C_{орг.}$	$C_{орг. лет.}$	Органические кислоты
Западная Туркмения	Воды областей разгрузки	+0,39	+0,07	+0,73
	Грунтовые воды . . . . .	-0,10	—	—
Днепровско-Донецкая впадина				
Бухаро-Хивинская обл.	Артезианские воды . . .	+0,15	—	—
Грозненско-Дагестанская обл.	Грунтовые воды . . . . .	-0,14	—	—
То же	Воды газовых месторождений . . . . .	-0,37	—	—
"	Законтурные воды нефтяных месторождений . . . . .	-0,13	—	—
"	Воды области разгрузки	-0,38	—	—
Восточная Грузия	Грунтовые воды . . . . .	+0,54	—	—
То же	Законтурные воды нефтяных месторождений . . . . .	-0,30	—	—
Прикаспийская впадина	Воды непродуктивных горизонтов нефтяных месторождений . . . . .	+0,48	—	+0,18
Западно-Сибирский бассейн	Артезианские воды . . .	+0,03	—	-0,23
Подмосковный бассейн	То же . . . . .	-0,31	—	—
Терско-Кумский бассейн	" . . . . .	-0,24	—	—

Вопросы превращений органических веществ в подземных водах являются наиболее сложными в органической гидрогеохимии. Большое внимание уделял им М. Е. Альтовский [3, 136]. Он считал, что глубокие физико-химические изменения, претерпеваемые органическим веществом подземных вод, одновременно сопровождаются и усложняются биохимической деятельностью микрофлоры. По данным З. И. Кузнецовой, изучавшей микрофлору вод при наших совместных исследованиях, в подземных водах развивается широкая гамма аэробных и анаэробных групп бактерий: гнилостные, сапрофиты, десульфуризирующие, денитрифицирующие, клетчатковые, тионовокислые, окисляющие водород, фенол, нафталин, бензол, толуол, метан, гептан, нафтеновые кислоты и др. Общее количество бактерий достигает нескольких миллионов в 1 мл воды. Вся эта микрофлора активно перерабатывает водорастворенные органические вещества, причем диапазон экологических условий для ее развития достаточно широк —  $t$  от 10 до 70—80° С, минерализация воды до 100—150 г/л и более [111].

Микрофлора в подземных водах, как правило, находится в жизнедеятельном состоянии. Бактерии отмирают лишь при

резком нарушении естественных условий среды. Снижение их количества наблюдается по мере повышения минерализации и температуры воды [112].

В водах областей питания артезианских бассейнов количество бактерий исчисляется сотнями тысяч (до 1 млн.), среди которых наиболее активно развиваются гнилостные бактерии, разлагающие белковое вещество. В глубоких водах, в частности в водах нефтяных месторождений, количество бактерий в воде с температурой до 50° С достигает нескольких миллионов клеток в 1 мл воды, а в водах с температурой более 50° С (до 90° С) оно снижается до десятков тысяч в 1 мл воды. Среди них наиболее активно развиваются десульфурлирующие и тионовокислые бактерии, использующие органическое вещество.

Помимо высокой температуры, отрицательное воздействие на развитие бактерий в воде оказывает ее высокая минерализация (более 150—200 г/л). Поэтому подземные воды с высокой минерализацией и температурой могут обогащаться «живым» органическим веществом (биомассой) в результате гибели микроорганизмов. Возможно, этим можно объяснить белковый характер органического вещества глубокозалегающих подземных вод (с низкими значениями величин  $C_{орг.} : N_{орг.}$ ).

Геологическая деятельность микрофлоры, как об этом писал М. Е. Альтовский [6], в грунтовых водах и верхних частях водоносных горизонтов (по крайней мере до глубины проникновения в них кислорода) выражается в аэробном разложении остатков наземной растительности — клетчатки, углеводов, белков. Причем низкая температура воды (менее 5—6° С) затормаживает разлагающую деятельность микрофлоры, что способствует накоплению органических веществ наземного происхождения в грунтовых водах северных и восточных районов с холодным климатом.

Деятельность бактерий в глубоких частях водоносных горизонтов происходит в восстановительной обстановке, что не мешает активному развитию (миллионы клеток в 1 мл воды) анаэробной микрофлоры. Результатом деятельности микрофлоры является образование углекислоты, метана, сероводорода и водорода. Последний, возможно, участвует в процессах гидрогенизации, ведущих к возникновению жидких углеводородов.

Большой интерес представляет решение вопроса о возникновении в подземных водах органических кислот, в частности высоких концентраций кислот жирного ряда. Возможно, большая роль в этом принадлежит бактериальному окислению углеводородов. Органические кислоты являются промежуточным продуктом анаэробного распада многих органических соединений (помимо углеводородов), присутствующих в подземных водах — углеводов, гемицеллюлоз, клетчатки, битуминозных веществ и др. Кроме того, допускается процесс образования, например, уксусной кислоты из водорода и углекислоты. Этим также можно объяснить присутствие органических кислот в различных подземных водах.



Наряду с микробиологическим образованием ряда органических соединений, в водах одновременно происходят и процессы их разложения. Так, широкое региональное распространение имеет процесс биохимического разложения углеводов до углекислоты, метана и водорода. В водах происходят и процессы анаэробного разложения жирных кислот до пропана и бутана.

Помимо микробиологических процессов, в подземных водах идут и физико-химические реакции: гидролиз, поликонденсация, каталитическая гидрогенизация, декарбоксилирование кислот и др. [136]. Все они приводят к разнообразным превращениям растворенных органических веществ. Так, например, в последние годы большое внимание уделяется вопросам нефтегазообразования с участием водорастворенных органических кислот [163]. Проведенные эксперименты по гидрированию органических кислот (гуминовых, жирных, нафтеновых) в течение 7 дней при температуре 75°С и давлении 4—6 атм привели к образованию метановых и нафтеновых углеводородов и соединений с метиленовыми и карбоксильными группами [122]. Эти опыты можно рассматривать как экспериментальное подтверждение высказанного М. Е. Альтовским мнения о том, что водорастворенные органические соединения могут служить исходным веществом в природных процессах нефтеобразования.

Существенное влияние на величину содержания органического вещества в подземных водах оказывает обогащенность пород рассеянным органическим веществом. М. Е. Альтовский [8] показал зависимость содержания органических веществ в водах различных по возрасту и литологическому составу отложений. В табл. 72 приводятся его данные в сравнении с данными по органическому веществу пород.

Как показывают данные табл. 72, между содержанием  $S_{орг}$  в породах и водах имеется четкая прямая связь. Это объясняется тем, что рассеянное органическое вещество пород является одним из источников для водорастворенных органических веществ, переходящих из пород в воду при благоприятных условиях. О возможности такого перехода свидетельствуют общетеоретические и экспериментальные данные.

Например, интересные результаты имели опыты, проведенные В. Н. Сурковым [185]. Он измельчал породу до частиц диаметром 0,25 мм и экстрагировал дистиллированной водой, а также водой, насыщенной углекислотой, при обычных и повышенных температурах и давлении. При действии на породу дистиллированной воды ( $t=18-20^{\circ}\text{C}$ ) в воду переходили сотые доли весовых процентов органического вещества. При углекисло-водном выщелачивании под давлением, создаваемым  $\text{CO}_2$ , и нормальной температуре органическое вещество переходило в раствор в 3—5 раз большем количестве. Повышение температуры до 70—100°С во всех опытах приводило к значительному обогащению водного раствора органическим веществом (50—100 мг/л).

Влияние повышенных температур на переход органических веществ из горных пород в водные растворы было изучено также И. Г. Киссиным, Е. А. Барс и др. [102]. Эксперименты выполнялись в течение 7 часов при температурах 20, 100, 150, 200 и 250° С с глиной и аргиллитом из глубоких скважин Центрального Предкавказья. Породы обрабатывали дистиллированной водой и хлоридно-натриевым раствором с концентрацией соли 97 г/л. Опыты показали, что при температуре 20° С в воду из глины переходит 11 мг  $C_{орг.}$  на 100 г породы, а в соленый раствор 24 мг  $C_{орг.}$  на 100 г породы. В то же время углерода битумной фракции и в бидистиллят, и в раствор перешло очень мало (менее 1 мг на 100 г породы). При повышении температуры от 20 до 150° С содержание органического углерода на 100 г породы изменялось в небольшой степени и существенно увеличивалось лишь при температуре 200° С — в воде до 20,8 мг и в растворе до 33,8 мг. Содержание углерода битумной фракции последовательно росло для дистиллированной воды до 7 мг на 100 г породы (при 250° С), а для раствора до 4 мг на 100 г породы (при 150° С). Опыты с аргиллитом показали, что повышение температуры не влияет на выход общего органического углерода, а увеличение количества углерода битумной фракции наблюдается лишь после 150° С.

Таблица 72

Сравнительная оценка содержания  $C_{орг.}$  в породах и подземных водах

Возраст и состав пород	В породах, %	В водах, мг/л
Неоген . . . . .	0,87	14,4
Палеоген . . . . .		8,3
Мел . . . . .	0,54	4,2
Палеозой . . . . .	0,20—0,37	2,6
Песчано-глинистые . . . . .	0,45	12,4
Пески . . . . .	0,2	6,4
Песчаники . . . . .		5,5
Карбонатные . . . . .	0,2	4,4
Интрузивные и вулканогенные . . . . .	—	3,2

Примечания: 1. Содержание  $C_{орг.}$  в осадочных породах различного возраста дается по А. Б. Ронову [159].

2. Содержание  $C_{орг.}$  для палеозоя приводится без карбона.

3. Содержание  $C_{орг.}$  в осадочных породах различного литологического состава дается по Н. Б. Вассоевичу [52].

4. Средние данные по  $C_{орг.}$  для интрузивных и вулканогенных пород отсутствуют, однако его колебания для пород Кольского п-ова составляют 0,011—0,073%, для пород Ульяновской обл. 0,088—0,158 и т. д. [137].

Важно отметить, что при всех температурах хлоридно-натриевым раствором извлекается большее количество органических веществ, чем дистиллированной водой. Степень извлечения органических веществ дистиллированной водой составляла 0,8—1,6%,

а раствором 1,0—2,5% от общего содержания органических веществ в породах. Битумы также в большинстве случаев лучше экстрагировались соленым раствором, чем водой. Авторы отмечают, что сравнительно слабая экстракция водорастворимых битумов водой и раствором при температурах 20 и 100°С свидетельствует об их достаточно прочной связи с глинистыми частицами. Лишь при температуре 200°С процент извлечения битумов из глины и аргиллита увеличивался и составлял от 21,4 до 73,5.

Следует отметить, что рассмотренные опыты проводились с искусственными растворами, лишенными органического вещества. В то же время в природе имеет место взаимодействие между породами и подземными водами, в которых уже присутствует органическое вещество. Поэтому в природных условиях протекают более сложные процессы, при которых органическое вещество вод также является активным участником этих процессов. Нами совместно с Е. Л. Быковой были проведены экспериментальные исследования по изучению взаимоотношений между органическими веществами подземных вод и горными породами. Эти эксперименты описаны в работе [136, гл. VIII]. Здесь кратко остановимся лишь на их результатах.

Опыты проводились с песчаником, алевролитом, известняком, глиной, глинистым сланцем и закированным песчаником. Воды имели различные состав и минерализацию: гидрокарбонатно-кальциево-магниевый (0,3 г/л); гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатно-кальциево-натриево-магниевый (0,3 г/л); гидрокарбонатно-хлоридно-натриевый (3,2 г/л); сульфатно-кальциево-магниевый (4,0 г/л); хлоридно-натриево-кальциево-магниевый (7,0 г/л); хлоридно-натриевый (15,7 г/л) и хлоридно-натриево-кальциевый (253,6 г/л). Большинство вод было отобрано из родников и скважин, один тип вод (гидрокарбонатно-хлоридно-натриевый) был приготовлен искусственно, и, кроме того, был применен дистиллят. Проводилось две серии опытов. Первая из них заключалась в интенсивном встряхивании на механической мешалке измельченной породы с водой, взятой для эксперимента, а вторая — в фильтрации воды через измельченную породу в стеклянных колонках. Большая часть пород подвергалась одновременной обработке как первым, так и вторым способами. Порода измельчалась и просеивалась на ситах. Для опытов отбиралась фракция с размером частиц от 7 до 15 мм. Соотношение воды и породы устанавливалось для всех опытов 6:1. Для встряхивания бралось 150 г породы и 900 мл воды, а для фильтрации 400—500 см<sup>3</sup> породы и 3 л воды. Встряхивание на механической мешалке продолжалось непрерывно в течение 12 часов. Фильтрация проводилась при нисходящем потоке в течение 20-кратного пропускания всего объема воды через породы в колонке. Время на один цикл фильтрации составляло 2 ч, общее время фильтрации 40 ч. Опыты по фильтрации и встряхиванию осуществлялись при комнатной температуре.

Результаты проведенных исследований позволили сделать следующие выводы:

1. Одностороннее взаимодействие между породой и водой (т. е. переход органического вещества из пород в воду) наблюдается только для искусственно приготовленных растворов, не содержащих никаких органических веществ, т. е. при их нулевой концентрации в водах.

2. Между породой и водой существует двустороннее взаимодействие, вероятно, регулируемое соотношениями концентраций и величинами адсорбций, заключающиеся в том, что некоторые органические вещества переходят из воды в породу, а другие, наоборот, извлекаются из породы водой.

3. Можно предполагать, что одностороннее взаимодействие между породой и подземной водой существует и в том случае, когда вода содержит органические вещества, а порода — нет; при этом органические вещества будут переходить из воды в породу\*.

4. Углеводороды, как правило, переходят из воды в породу; для сульфатных вод в этом отношении не составляет исключения даже закированный песчаник; хлор-натрий-кальциевые рассолы углеводородов из закированного песчаника не извлекают.

5. Гумусовые вещества (изобутиловая вытяжка) и кислые смолы большей частью сохраняются в воде и иногда частично переходят в породу; очевидно, эти вещества имеют наибольшую миграционную способность вдоль по течению подземных потоков по водопроницаемым слоям.

6. Из породы извлекаются главным образом масла, нейтральные смолы, азотсодержащие вещества и иногда нафтеновые кислоты и порфирины (хлорофилл).

7. Органические вещества, окисляемые перманганатом калия (углеводы, белки и др.), переходят из пресной воды (0,3 г/л) во все типы пород, за исключением закированного песчаника; слабо- и среднеминерализованные воды (1,3 и 7,0 г/л) извлекают эти вещества из породы, а в более минерализованных водах (15,7 г/л) их содержание существенно не изменяется.

8. Минеральный состав пород не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на взаимодействие органических составляющих вод и пород.

9. Химический состав воды при фильтрации остается практически неизменным, причем имеется слабая тенденция к повышению минерализации за счет хлоридов натрия.

В заключение следует отметить, что эксперименты проводились в таких условиях, которые обеспечивали значительно бóльшую возможность перехода органических веществ из пород в воду по сравнению с природной обстановкой. К таким условиям относятся:

---

\* Н. Б. Вассоевич [51], например, наблюдал случаи, когда в песчано-алевроитовых породах Восточного Предкавказья битум образует вторичные концентрации.

## Результаты исследований по вза-

Химический состав исходной воды	В исходных водах				
	С <sub>орг.</sub> , мг/л	N <sub>орг.</sub> , мг/л	$\frac{C_{орг.}}{N_{орг.}}$	Высота столба на капиллярной вытяжке, мм	Наименование группы органических веществ
Бидистиллят	Нет	Нет	—	Нет	Нет
M <sub>0,3</sub> $\frac{HCO_3 91 SO_4 5 NO_3 2}{Ca 74 Mg 25 Na 1}$ pH = 7,3	1,8	0,09	20	10	Нейтральные смолы с присутствием порфиринов Кислые смолы с присутствием порфиринов Гумусовые вещества
Искусственный раствор	Нет	Нет	—	Нет	Нет
M <sub>3,2</sub> $\frac{HCO_3 72 Cl 25 SO_4 3}{Na 97 Mg 3}$ pH = 7,8	Нет	Нет	—	Нет	Нет
M <sub>4,0</sub> $\frac{SO_4 96 HCO_3 4}{Ca 37 Mg 36 Na 27}$	2,9	0,14	21	10	Нефтяные углеводороды Нейтральные смолы с присутствием порфиринов Кислые смолы с присутствием порфиринов Гумусовые вещества с присутствием порфиринов или хлорофилла
M <sub>253,6</sub> $\frac{Cl_{100}}{Na 84 Ca 10 Mg 6}$	5,2	1,80	2,8	6	Гумусовые вещества

1) частичное применение искусственных вод, не содержащих никаких органических веществ; 2) механическое измельчение пород; 3) проведение экспериментов не только с фильтрацией, но и со встряхиванием. Но при проведении опытов отсутствовал ряд условий, повышающих переход органического вещества из пород в воду (повышенные температура и давление). В то же время при опытах практически невозможно учесть фактор геологического времени. Однако, несмотря на указанные недостатки или отклонения лабораторных условий от природных, проведенные эксперименты все же имеют существенный интерес.

## модействию вод с нефтью [136]

% от общего количества	В водах после встряхивания					Наименование группы органических веществ	% от общего количества
	С <sub>орг.</sub> , мг/л	N <sub>орг.</sub> , мг/л	$\frac{C_{орг.}}{N_{орг.}}$	Высота столба на капиллярной вытяжке, мм			
—	26,9	0,66	40,7	39	Нефтяные углеводороды Кислые смолы Вещества типа гумусовых	17 35 48	
20	12,2	0,96	12,8	52	Нейтральные смолы Кислые смолы Гумусовые вещества	38 31 31	
20	—	—	—	—	—	—	
60	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	38	Нефтяные углеводороды Кислые смолы	47 53	
10	10,4	0,36	28,8	20	Нейтральные смолы Кислые смолы	50 50	
10	—	—	—	—	—	—	
20	—	—	—	—	—	—	
60	—	—	—	—	—	—	
100	12,4	—	—	6	Нефтяные углеводороды Нейтральные смолы Кислые смолы	30 20 50	

О влиянии нефтегазовых залежей на величину содержания и состав органических веществ в подземных водах нефтегазовых месторождений (особенно приконтурных) говорилось в гл. V. Следует лишь подчеркнуть, что это влияние во многом зависит от состава нефтей, физико-химических и термодинамических условий. Легкие нефти, повышенные температуры и давления, щелочной тип воды, замедленный водообмен способствуют растворению и диффузии компонентов нефти в контактирующую с ней воду. Вероятно, диффузионными процессами частично можно объяснить высокие содержания органических веществ в законтурных водах

и водах непродуктивных отложений нефтегазовых месторождений. Влияние этих факторов наблюдалось в природных условиях и проверялось в лабораториях.

М. И. Гербер [61], например, проводила экспериментальные исследования по выяснению роли изменения температуры. Ею установлено, что для бензола растворимость при температуре  $107,4^{\circ}\text{C}$  составляет 507 мг на 100 г воды, а при температуре  $300^{\circ}\text{C}$  — уже 14,6 г на 100 г воды, т. е. соответственно в 3,3 и в 84 раза больше, чем растворимость бензола при  $0^{\circ}\text{C}$ .

Исследования по растворимости ряда углеводородов в воде при разных температурах проведены Е. И. Парновым [195]. Им установлено, что с ростом температуры от нормальных условий до  $250\text{—}280^{\circ}\text{C}$  растворимость углеводородов (парафиновых и ароматических) возрастает в 20—25 раз. С приближением к области температур в  $300^{\circ}\text{C}$  их растворимость увеличивается еще более резко.

Давление не оказывает существенного влияния на растворимость в воде жидких углеводородов (при  $200\text{ кг/см}^2$  растворимость пентана повышается всего на 6%), но оно резко повышает растворимость газообразных углеводородов, что в свою очередь повышает растворимость жидких углеводородов.

Известно, что углеводороды нефти способны растворять или диспергировать некоторые смолы, эфирные масла, высокомолекулярные соединения и т. д. [153].

Вышеприведенные данные касались растворимости отдельных углеводородов нефти в воде. Опыты по растворимости самой нефти показали, что при обычной температуре в воду переходит до нескольких десятков миллиграммов на литр водорастворимых продуктов. По В. М. Фокееву [196], растворимость легкой фракции нефти приблизительно равна 30 мг/л, а тяжелой 16 мг/л.

Опыты по изучению водорастворимого вещества нефти, проведенные во ВСЕГИНГЕО А. А. Смирновой [171], свидетельствуют о том, что в дистиллированную воду при встряхивании в течение двух часов из нефтей с удельным весом от 0,819 до 0,897 переходит всего лишь 0,8—7,7 мг/л  $S_{\text{орг}}$ . Органическое вещество представлено главным образом маслами (55—75%) и смолами (3—23%), извлекаемыми из воды хлороформом, а также спиртовыми смолами (до 25%) и гумусовыми веществами (до 20%), извлекаемыми из воды изобутиловым спиртом. Из нефти в воду переходит сравнительно много азотистых веществ (0,3—0,8 мг/л  $N_{\text{орг}}$ ), количество которых достигает 10% от содержания азота в нефти.

Нами совместно с Е. Л. Быковой проводились опыты по взаимодействию различных, в том числе природных подземных вод, с нефтью [7]. Нефть была отобрана из майкопской свиты на нефтяном месторождении Норю в Восточной Грузии с глубины 922—992 м. Ее относительная плотность 0,894, количество смол в нефти 37%, парафина 0,73% и легких фракций (отгон до  $300^{\circ}\text{C}$ ) 54,7%. Результаты опытов приведены в табл. 73.

Из таблицы следует, что бидистиллят и искусственный раствор извлекают из нефти углеводороды и смолы. Пресная вода (0,3 г/л), в которой повысилось содержание  $S_{орг.}$  от 1,8 до 12,2 мг/л и  $N_{орг.}$  от 0,09 до 0,96 мг/л, при встряхивании с нефтью не извлекала из нее углеводородов, сохраняла свой групповой состав люминесцирующих органических веществ, причем в ней увеличилось содержание главным образом нейтральных и кислых смол. Из сульфатно-кальциево-магниевого воды при увеличении содержания  $S_{орг.}$  от 2,9 до 10,4 мг/л и  $N_{орг.}$  от 0,14 до 0,36 мг/л полностью адсорбируются нефтью углеводороды и гумусовые вещества, а в самой воде, судя по высоте столба на капиллярных вытяжках, увеличивается содержание нейтральных и кислых смол. Нефть полностью адсорбирует гумусовые вещества из рассола (253,6 г/л), а вода интенсивно обогащается углеводородами и кислыми смолами, при этом содержание  $S_{орг.}$  увеличивается от 5,2 до 12,4 мг/л.

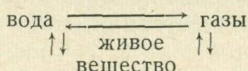
Таким образом, опыты по взаимодействию природных подземных вод с нефтью, как и опыты с породами, показали сложные качественные взаимопереходы водорастворимых органических веществ при некотором количественном обогащении вод водорастворимыми веществами нефтей.

Следует отметить, что если в природе имеет место влияние природных факторов на обогащенность подземных вод, то в каждом отдельном случае каждый отдельный фактор должен быть рассмотрен индивидуально вне наложения других факторов, часто действующих в обратную сторону. Поэтому в разных районах, при разных условиях влияние того или иного фактора будет проявляться с разным уровнем значимости.

В заключение подчеркнем, что отсутствие нормального распределения концентрации органических веществ в подземных водах дает основание полагать, что на всем протяжении водоносных слоев — от области питания до области разгрузки — органическое вещество подземных вод в целом находится в неустойчивом физико-химическом состоянии, чему способствует непрерывное действие вышеизложенных (и других) природных факторов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При геохимическом изучении подземных вод невозможно не учитывать сравнительно небольшой по величине, но исключительно важной по значению органической их составляющей. В известном равновесии В. И. Вернадского:



органические вещества играют огромную роль, принимая участие во всех процессах, происходящих в воде.

Несмотря на то что детальным изучением органических веществ в подземных водах стали заниматься всего лишь 15 лет тому назад, уже накоплен весьма интересный фактический материал. Он позволяет судить о порядке величин концентраций органических веществ в разных типах подземных вод, преобладании в них тех или иных классов органических соединений, количественном содержании некоторых групп и индивидуальных соединений, формах существования их в подземных водах и т. п. Принципиально решен вопрос о взаимосвязи между органическими веществами подземных вод и органическими веществами других находящихся в сфере кругооборотов воды природных объектах — породах, почвах, нефтях и др.

В институте ВСЕГИНГЕО в результате региональных исследований органических веществ подземных вод 15 различных районов территории СССР накоплен сравнительно большой фактический материал. По методам, разработанным в основном в этом институте, выполнено более 5 тысяч различных анализов органических веществ в подземных водах. В результате установлено, что общее количество органических веществ наиболее полно выражается суммой органического углерода ( $C_{\text{орг. общ.}}$ ) трех основных групп органических соединений — нелетучих ( $C_{\text{орг. нелет.}}$ ), летучих нейтральных и основных ( $C_{\text{орг. лет.}}$ ) и летучих кислот ( $C_{\text{орг. кислот}}$ ). Такое выражение общей суммы водорастворенных органических веществ вызвано тем, что в настоящее время еще нет достаточно на-

дежного метода определения  $C_{\text{орг.}}$ , учитывающего все летучие и нелетучие группы органических веществ.

Среднее содержание  $C_{\text{орг.}}$  общ. в грунтовых водах равно 27,4 мг/л, в межпластовых артезианских водах вне нефтегазовых залежей 48,5 мг/л и в водах областей разгрузки 52,5 мг/л. Наиболее обогащены органическим веществом приконтурные воды нефтяных и газоконденсатных месторождений, в которых  $C_{\text{орг.}}$  общ. соответственно составляет 370 и 826 мг/л. Значительно меньше органического вещества содержат законтурные воды (110 мг/л), воды непродуктивных горизонтов нефтяных месторождений (60 мг/л) и воды газовых месторождений (35 мг/л).

Важно подчеркнуть, что, несмотря на различные содержания  $C_{\text{орг.}}$  общ. в разных водах нефтегазовых месторождений, природа органического вещества этих вод, вероятно, одинакова. Об этом свидетельствуют очень близкие соотношения трех групп органических веществ:  $C_{\text{орг.}}$  нелет. 7—22%;  $C_{\text{орг.}}$  лет. 20—32% и  $C_{\text{орг.}}$  кислот 58—67%.

Таким образом, вся группа вод нефтегазовых месторождений существенно отличается от других подземных вод преобладанием в составе растворенного органического вещества низкомолекулярных органических кислот.

На содержание и распределение органических веществ в подземных водах влияет большое число различных природных факторов. Среди них следует назвать нефтегазоносность пород и их обогащенность рассеянным органическим веществом, биохимические, физико-химические, термо- и гидродинамические, геологические, палеогидрогеологические, физико-географические и другие факторы.

Общее количество органических веществ в подземных водах достаточно велико. Так, если не считать максимальных содержаний органического вещества в ограниченно распространенных приконтурных водах нефтегазовых месторождений, а принять за среднюю величину концентрации  $C_{\text{орг.}}$  общ. 50 мг/л, то количество органического углерода в подземных водах 5-километровой зоны стратисферы составит  $2,5 \cdot 10^{12}$  т. Это количество является соизмеримым с количеством органического углерода многих природных объектов и уступает лишь содержанию  $C_{\text{орг.}}$  в осадочных породах (табл. 74).

Таким образом, в общем балансе органического вещества Земли растворенные органические вещества подземных вод занимают равноправное место среди других природных объектов. Этот количественный показатель в сочетании с уже выявленной ролью органических веществ подземных вод во многих геологических и геохимических процессах позволяет считать полностью обоснованным и перспективным зарождение и развитие нового научного направления — *органической гидрогеохимии*.

Оценивая полученные результаты органической гидрогеохимии в историческом аспекте, необходимо считать их начальным этапом. Предстоит большая работа в самых различных направлениях —

методических, экспериментальных, теоретических и т. д. Необходимо научиться определять весь основной элементарный состав органических веществ подземных вод (С, Н, N, O, S, P) и их изотопы, что будет иметь весьма важное значение при решении генетических геологических проблем, по существу являющихся главными в науках о Земле.

Таблица 74

Общее количество органического углерода  
в различных природных объектах

Объекты	С <sub>орг.</sub> , т	Литературный источник
Осадочные породы . . . . .	$3,5 \cdot 10^{15}$	[52]
Каменный уголь . . . . .	$5,0 \cdot 10^{12}$	[168]
Подземные воды . . . . .	$2,5 \cdot 10^{12}$	[222]
Мировой океан . . . . .	$2,0 \cdot 10^{12}$	[168]
Торф . . . . .	$1,0 \cdot 10^{12}$	[168]
Почвы . . . . .	$0,7 \cdot 10^{12}$	[168]
Нефть . . . . .	$0,2 \cdot 10^{12}$	[173]

Должны быть разработаны простые, надежные и точные методы анализа органических веществ с тем, чтобы можно было количественно определять все основные летучие и нелетучие органические соединения (углеводороды, масла, смолы, аминокислоты, эфиры, спирты, альдегиды, углеводы, различные органические кислоты, гумусовые вещества и др.) в подземных водах любой минерализации и различного химического состава. Это позволит в широком масштабе приступить к планомерному региональному изучению органических веществ в подземных водах всей территории СССР.

В свою очередь это приведет к необходимости картирования получаемых результатов, являющегося одной из лучших форм обобщения и систематизации фактических материалов и выявления имеющихся природных закономерностей.

Необходимо усилить работы в области моделирования природных процессов миграции, концентрации и превращений водорастворенных органических веществ. Это позволит быстрее приблизиться к решению ряда теоретических проблем, таких, как нефте- и рудообразование, формирование промышленных концентраций микроэлементов в подземных водах и др. Моделирование поможет

лучше разобраться в процессах формирования органических веществ подземных вод, выявить основные факторы их формирования в тех или иных условиях с тем, чтобы можно было влиять на них, активизировать их и получать необходимый полезный эффект (например, получение белковых веществ из подземных вод, ускорение концентрирования редких и рассеянных элементов в водах с целью их последующего извлечения и др.).

Перед органической гидрогеохимией стоят большие задачи, решение которых позволит исследователям ликвидировать еще одно белое пятно в науках о Земле, а полученные знания использовать на благо человечества.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Т. И., Барс Е. А. Гидрогеологические условия Азово-Кубанского нефтегазоносного бассейна. — В кн.: Гидрогеологические и палеогидрогеологические обстановки нефтегазоносных областей. М., «Наука», 1968, с. 7—24.
2. Александрова И. В. К методике изучения качественного состава органических веществ в почвенных растворах. — «Почвоведение», 1960, № 11, с. 85—87.
3. Альтовский М. Е., Кузнецова З. И., Швец В. М. Образование нефти и формирование ее залежей. М., Гостоптехиздат, 1958, 167 с.
4. Альтовский М. Е. Органическое вещество и микрофлора подземных вод и их значение для оценки нефтегазоносности. — В кн.: Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 376—380.
5. Альтовский М. Е. О гидрохимических и некоторых других показателях нефтегазоносности. — «Разведка и охрана недр», 1960, № 2, с. 39—42.
6. Альтовский М. Е. Микрофлора подземных вод и ее значение в образовании природных газов, нефти, серы и некоторых газовых компонентов. — «Тр. Ин-та микробиологии АН СССР». Вып. IX. М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 57—63.
7. Альтовский М. Е. Некоторые новые данные об органических веществах в подземных водах и процессах нефтеобразования. — В кн.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии. М., Изд-во МГУ, 1962, с. 175—189.
8. Альтовский М. Е. Гидрогеологические показатели нефтегазоносности. М., «Недра», 1967, 121 с.
9. Альтовский М. Е., Швец В. М. Закономерности распределения органических веществ в подземных водах. (МГК, XXIII сессия, докл. сов. геол., проблема 2 «Генезис минеральных и термальных вод»). М., «Наука», 1968, с. 121—126.
10. Андреев П. Ф., Иванцова В. В., Полякова Н. Н. Свойства и строение рассеянного органического вещества осадочных пород. — «Тр. ВНИГРИ, нов. сер.». Л., Гостоптехиздат, 1955, вып. 83, с. 171—187.
11. Артемьев В. Е. Углеводы в донных осадках Курило-Камчатского желоба. — «Океанология», 1969, т. IX, вып. 2, с. 250—255.
12. Барс Е. А., Александрова Т. И. Водорастворенное органическое вещество пластовых вод нефтяных месторождений Кубани. — «Новости нефтяной техники. Сер. геол.», 1958, № 10, с. 25—28.
13. Барс Е. А., Фихман А. Н. О методике определения нафтеновых кислот в природных водах. — «Новости нефтяной техники. Сер. геол.» 1958, № 7, с. 36—37.
14. Барс Е. А. Гидрохимические исследования при поисках нефти и газа (состояние и задачи). — В кн.: Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 400—407.
15. Барс Е. А., Александрова Т. И. Фенолы в пластовых водах нефтяных месторождений Красноярского края. — «Новости нефтяной техники. Сер. геол.» 1960, № 10, с. 34—38.

16. Барс Е. А., Коган С. С., Фихман А. Н. О методике изучения органических веществ, растворенных в подземных водах. — «Новости нефтяной техники. Сер. геол.», 1962, № 6, с. 40—43.
17. Барс Е. А., Коган С. С., Фихман А. Н. Методические исследования по анализу органического вещества, растворенного в подземных водах. — В кн.: Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 131—144.
18. Барс Е. А. Растворенное органическое вещество подземных вод и возможность его использования в нефтяной геологии. — В кн.: Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 86—104.
19. Барс Е. А., Коган С. С., Михеева Н. И. О соотношении летучих компонентов органических веществ в пластовых водах нефтяных месторождений. — «Нефтегазовая геология и геофизика», 1964, № 10, с. 49—51.
20. Барс Е. А., Коган С. С. Органическое вещество подземных вод нефтегазоносных областей. (Методика анализа и интерпретации). М., «Недра», 1965, 91 с.
21. Барс Е. А. Органическое вещество подземных вод нефтегазоносных отложений и задачи его изучения. — В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М., Изд. ВНИИОЭНГ, 1967, с. 3—17.
22. Барс Е. А., Коган С. С. К вопросу о содержании летучих жирных кислот в подземных водах как показателя нефтегазоносности. — «Нефтегазовая геология и геофизика», 1969, № 5, с. 26—29.
23. Барс Е. А., Коган С. С. Методика изучения органического вещества подземных вод и основные результаты ее применения. — В кн.: Закономерности формирования и размещения месторождений нефти и газа. М., «Недра», 1970, с. 66—82.
24. Бахман В. Н., Крапивина С. С., Флоренский К. П. Анализ минеральных вод. М., Медгиз, 1960, 223 с.
25. Бедер Р. Г., Гуд Д. В., Смит Дж. Б. Исследование растворенного вещества и его адсорбция отдельными частицами в морской воде. (Материалы геохим. симпозиума при V Всемирном нефт. конгр.). М., Гостоптехиздат, 1960, с. 9—14.
26. Белоусова В. Т. К вопросу об изучении под микроскопом рассеяного в породах органического вещества. — «Тр. ВНИГРИ. Нов. сер.». Л., Гостоптехиздат, 1955, вып. 83, с. 550—565.
27. Бордовский О. К. Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М., «Недра», 1964, 128 с.
28. Брод И. О., Левинсон В. Г. Происхождение нефти и нефтегазо-накопление. (Обзор зарубежной литературы за 1940—1954 гг.). М., Гостоптехиздат, 1955, 240 с.
29. Бродовская А. А., Дудова М. Я. Применение азотнокислого метода В. Г. Дацко для определения органического углерода в подземных водах. — В кн.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии. М., Госгеолтехиздат, 1957, № 15, с. 142—144.
30. Бродовская А. А. Метод определения органического углерода в высокоминерализованных подземных водах. — В кн.: Гидрохимические материалы, т. 34. Л., Изд-во АН СССР, 1961, с. 147—156.
31. Бродовская А. А. Усовершенствование метода определения органического углерода в подземных водах. — «Бюл. науч.-техн. информ.» (ОНТИ ВИМС). М., «Недра», 1964, № 2 (52), с. 71—73.
32. Бродовская А. А., Быкова Е. Л., Францевич С. С. Двухступенчатый метод полного определения органического углерода в природных водах. ОНТИ ВИЭМС (экспресс-информ.), 1967, вып. 26, 12 с.
33. Бруевич С. В. Развитие работ по химии моря в СССР. — В кн.: Гидрохимические материалы, т. 45. Л., Гидрометеоздат, 1967, с. 53—72.
34. Бугельский Ю. Ю. О роли органического вещества в процессах гипергенной миграции никеля. (Тр. Межвузовск. конф. по гидрогеохим. и палео-гидрогеол. методам исслед. в целях поисков м-ний полезных ископ.). Изд-во Томск. ун-та, 1969, с. 22—25.

35. Бунакова Г. В. Методы анализа органических веществ подземных минеральных вод (методические указания.) Изд. Пятигорск. Гос. ин-та курортологии и физиотерапии, 1969, 41 с.

36. Бурксер Е. С., Федорова Н. Е. Опыт исследования малых составных частей воды источника «Нафтуса». — «Украинский химический журнал», 1950, т. 16, вып. 2, с. 219—224.

37. Буторин Н. И., Букс З. П. Нафтеновые кислоты в пластовых водах Старо- и Новогрозненского районов. — «Грозненский нефтяник», 1935, № 5—6, с. 37—41.

38. Быкова Е. Л., Швец В. М. Некоторые результаты изучения органического вещества подземных вод люминесцентным методом. — «Бюлл. науч.-техн. информ.» (ОНТИ ВИМС). М., Госгеолтехиздат, 1960, № 2 (26), с. 28—31.

39. Быкова Е. Л. Капиллярно-люминесцентный метод качественного анализа органического вещества подземных вод. — В кн.: Методическое руководство по гидрогеологии для оценки перспектив нефтегазоносности. М., Гостоптехиздат, 1961, с. 123—125.

40. Быкова Е. Л. К вопросу изучения органического вещества в подземных водах. — В кн.: Проблемы гидрогеологии. М., Госгеолтехиздат, 1960, с. 306—309.

41. Быкова Е. Л. К вопросу изучения органического вещества подземных вод Дагестанской АССР. — В кн.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии. М., Госгеолтехиздат, 1961, № 19, с. 153—162.

42. Быкова Е. Л. Полуколичественное определение нафтеновых кислот в подземных водах капиллярно-люминесцентным методом. — «Бюл. науч.-техн. информ.» (ОНТИ ВИМС). М., «Недра», 1964, № 1 (51), с. 87—90.

43. Быкова Е. Л. Метод определения органических кислот в высокоминерализованных подземных водах перегонкой с водяным паром с потенциометрическим концом. — «Бюл. науч.-техн. информ.» (ОНТИ ВИМС). М., «Недра», 1964, 3 (53), с. 94—99.

44. Быкова Е. Л., Никитина И. Б. Водорастворимое органическое вещество подземных и поверхностных вод Южной Якутии. — «Геохимия», 1964, № 12, с. 1299—1303.

45. Быкова Е. Л., Никитина И. Б. Взаимосвязь железа и кремния с органическим веществом в природных водах Южной Якутии. — «Геохимия», 1966, № 10, с. 1258—1261.

46. Быкова Е. Л. Методы исследования органического вещества подземных вод. — В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М., Изд. ВНИИОЭНГ, 1967, с. 189—198.

47. Быкова Е. Л., Голева Г. А. Изучение микрокомпонентного состава и органических веществ минеральных вод Прикарпатья. (МГК, XXIII сессия, докл. сов. геол., проблема 2. «Генезис минеральных и термальных вод»). М., «Наука», 1968, с. 127—132.

48. Быкова Е. Л., Бродовская А. А., Дудова М. Я. Методы исследования органических веществ подземных вод. М., «Недра», 1969, 98 с.

49. Быкова Е. Л., Мелькановицкая С. Г., Швец В. М. Распределение органических кислот в подземных водах. — «Сов. геология», 1971, № 7, с. 135—142.

50. Ваксман С. А. Гумус (происхождение, химический состав и значение его в природе). М., Сельхозгиз, 1937, 471 с.

51. Вассоевич Н. Б. О происхождении нефти. — «Тр. ВНИГРИ. Нов. сер.», кн. 1. Л., Гостоптехиздат, 1955, вып. 83, с. 9—98.

52. Вассоевич Н. Б. Генетическая природа нефти в свете данных органической геохимии. — В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Наука», 1968, с. 25—53.

53. Вдовыкин Г. П. Битумы, нафтеновые и гуминовые кислоты пластовых вод Азово-Кубанского нефтегазоносного бассейна. — «Новости нефтяной и газовой техники», 1962, № 8, с. 49—52.

54. Вебер В. В. Накопление органического вещества в осадках. — В кн.: Накопление и преобразование органического вещества в современных морских осадках. М., Гостоптехиздат, 1956, с. 37—78.

55. Вернадский В. И. Очерки геохимии. М., Гореонефтеиздат, 1934, 380 с.
56. Вернадский В. И. Избранные сочинения. Т. IV, кн. 2. М., Изд. АН СССР, 1960, 651 с.
57. Вильямс В. Р. Почвоведение. М., Сельхозгиз, 1946, 456 с.
58. Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967, 215 с.
59. Возбуждая А. Е. Химия почвы. М., «Высшая школа», 1968, 427 с.
60. Герасюто З. С. Органическое вещество вод и его нефтепоисковое значение. — «Тр. ВНИГРИ». Л., «Недра», 1969, вып. 277, с. 217—233.
61. Гербер М. И. Растворимость углеводов в воде как возможный фактор миграции. (Реф. науч. тр. ВНИГРИ). Л., Гостоптехиздат, 1959, вып. 19, с. 35—38.
62. Геохимические методы поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений. М., Гостоптехиздат, 1954. Авт.: А. А. Карцев, З. А. Табасаранский, М. И. Суббота, Г. А. Могилевский, 430 с.
63. Герман Ф. Ф. К вопросу формирования нефтяных залежей Западно-Туркменской низменности. — «Нефтяное хозяйство», 1951, № 7, с. 7—9.
64. Германов А. И., Пантелеев В. М. Органическое вещество подземных вод в инфильтрационном эпигенезе. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1967, № 12, с. 113—120.
65. Германов А. И., Пантелеев В. М. К геохимии гипергенной миграции меди в Джеккаганском рудном поле. — «Геохимия», 1970, № 3, с. 358—363.
66. Горская А. И. Изучение органического вещества современных морских осадков. — В кн.: Накопление и преобразование органического вещества в современных морских осадках. М., Гостоптехиздат, 1956, с. 168—208.
67. Горюнова С. В. Характеристика растворенных органических веществ в воде Белого озера (Московская область). — «Тр. Ин-та микробиологии АН СССР». М., Изд-во АН СССР, 1954, № 3, с. 185—193.
68. Григорьев П. Анализ вод некоторых московских источников. — «Журнал Рус. физ.-хим. об-ва», т. 14, отд. 1, 1882, с. 328—340.
69. Губина Т. Ф. К методике определения нафтеновых кислот в пластовых водах. — «Тр. ВНИИнефти», 1958, вып. 14, с. 199—204.
70. Дацко В. Г., Дацко В. Е. Метод для определения органического углерода в природных водах. — «Докл. АН СССР», 1950, т. 73, № 2, с. 337—339.
71. Двали М. Ф. Возможные процессы, геологические условия и время первичной миграции. — В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Недра», 1967, с. 364—381.
72. Диагностика органических веществ в горных породах и минералах магматического и гидротермального происхождения. М., «Наука», 1968. Авт.: В. Н. Флоровская, Р. Б. Зезин, Л. И. Овчинникова, Ю. И. Пиковский, Т. А. Теплицкая, 251 с.
73. Дроздова Т. В., Якубович К. И., Константинов Е. Ф. Об органическом веществе из флюоритовых руд Покрово-Киреевского месторождения в Приазовье. — «Геохимия», 1964, № 6, с. 573—577.
74. Дудова М. Я. Применение микрометода Кьельдаля для определения органического азота в подземных водах. — В кн.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии. М., Гостоптехиздат, 1957, № 15, с. 145—148.
75. Дудова М. Я. Определение органического азота по микрометоду Кьельдаля в водах, содержащих большое количество минерального азота. — В кн.: Гидрохимические материалы, т. 30. Л., Изд-во АН СССР, 1960, с. 164—169.
76. Дудова М. Я. Применение метода А. Крога и А. Кейса для определения органического азота в подземных водах. — В кн.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии. М., Госгеолтехиздат, 1961, № 19, с. 163—171.
77. Дудова М. Я. Оценка методов определения нафтеновых кислот. Бюл. науч.-техн. информ. (ОНТИ ВИМС). М., Госгеолтехиздат, 1964, № 1(51), с. 90—94.
78. Дудова М. Я. Некоторые закономерности распределения органического азота в подземных водах. — В кн.: Органические вещества и микрофлора

подземных вод и некоторые закономерности их распространения. М., Изд. ВСЕГИНГЕО, 1963, с. 114—132.

79. Дудова М. Я. Методика определения неомыляемых органических веществ и высокомолекулярных карбоновых кислот в подземных водах. (Экспресс-информ., ВСЕГИНГЕО—ВИЭМС). 1966, вып. I, 8 с.

80. Дудова М. Я. Нафтеновые кислоты подземных вод и методы их исследования. — В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М., Изд. ВНИИОЭНГ, 1967, с. 247—257.

81. Дудова М. Я., Кочанова Е. А. Применение метода тонкослойной хроматографии для исследования органического вещества природных вод. (Экспресс-информ., ВСЕГИНГЕО—ВИЭМС). 1966, вып. II, 7 с.

82. Дышко Т. В., Скопинцев Б. А. Содержание органического азота в водах рек и озер Подмосквья и крупных рек Советского Союза. — В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 28. Л., Изд-во АН СССР, 1959, с. 45—58.

83. Зайконова К. В. Природа гумусовых веществ почвенного раствора, их динамика и методы изучения. — «Почвоведение», 1964, № 4, с. 57—66.

84. Жабрив Д. В. Нефтематеринские свиты Восточного Азербайджана. — В кн.: Происхождение нефти. Л., Гостоптехиздат, 1955, с. 364—378.

85. Зайдельсон М. И. Аммоний в пластовых водах как прямой нефтепоисковый показатель. — «Тр. Куйбышев. НИИ НП», 1963, вып. 20, с. 107—110.

86. Зингер А. С. Газогидрохимические критерии оценки нефтегазонасности локальных структур (на примере Нижнего Поволжья). Изд. Саратов. ун-та, 1966, 475 с.

87. Значение водорастворенных органических веществ в формировании йодо-бромных вод. Авт.: Е. Л. Быкова, В. М. Швец, И. К. Шилов, И. Н. Воробьева. — «Сов. геология», 1969, № 10, с. 143—147.

88. Иванова Г. А. О применении капиллярно-люминесцентного метода анализа водорастворенного органического вещества при прогнозировании нефтегазонасности локальных структур. — В кн.: Гидрогеология и геотермия. Вып. I. Л., Изд. НИИГА, 1969, с. 65—69.

89. Инфракрасные спектры гуминовых кислот природных вод. Авт.: А. Д. Семенов, И. М. Семенова, И. А. Гончарова, А. Г. Страдомская, В. Г. Дацко. — В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 38. М., Изд-во АН СССР, 1964, с. 157—161.

90. Иовчев Р. И., Рыжова В. Н. Подземные воды Северной Болгарии. София, 1962, 222 с.

91. Итоги и задачи развития методов анализа подземных вод. Авт.: И. Ю. Соколов, Е. Л. Быкова, Л. Г. Логинова, Ю. Л. Медведев. — В кн.: Гидрогеология и инженерная геология (к 25-летию ВСЕГИНГЕО). М., «Недра», 1969, № 22, с. 65—81.

92. К вопросу об определении общего содержания органических веществ в подземных водах. — В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 50. Л., Гидрометеоиздат, 1969. Авт.: Е. А. Барс, С. С. Коган, Н. Н. Биткова, Н. И. Михеева, с. 108—114.

93. Каменский Г. Н., Толстихина М. М., Толстихин Н. И. Гидрогеология СССР. М., Госгеолтехиздат, 1959, 366 с.

94. Карцев А. А., Дудова М. Я., Дитерихс О. Д. Гомологи бензола в подземных водах и их связь с нефтью. — «Геология нефти и газа», 1969, № 7, с. 41—45.

95. Карцев А. А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М., Гостоптехиздат, 1963, 353 с.

96. Карцев А. А., Дудова М. Я., Абрамова О. П. Органическое вещество в горных растворах. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1969, № 7, с. 137—138.

97. Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа. М., «Недра», 1969, 269 с.

98. Кауричев И. С. Некоторые свойства водорастворимых продуктов разложения лесной подстилки. — «Реф. докл. ТСХА», 1954, вып. XIX, с. 128—135.

99. Кауричев И. С., Иванова Т. Н., Ноздрукова Е. М.

О содержании низкомолекулярных органических кислот в составе водорастворимого органического вещества почв. — «Почвоведение», 1963, № 3, с. 27—35.

100. Кейльгак К. Подземные воды. ОНТИ, 1935, 494 с.

101. Колпенский Г. П. Метод люминесцентной микроскопии при изучении битуминозности горных пород. — «Геология нефти», 1958, № 6, с. 39—46.

102. Комплексы методов изучения органического вещества подземных вод. (Тезисы докл. семинара по лабораторным методам исслед. орг. веществ пород, нефтей и газов). М., Изд. ВНИГНИ, 1969. Авт.: Е. А. Барс, Е. Л. Быкова, С. С. Коган, В. М. Швец, с. 13—16.

103. Кононова М. М. Органическое вещество почвы. М., Изд-во АН СССР, 1963, 314 с.

104. Корценштейн В. Н. Сравнительная характеристика содержания бензола в пластовых водах мезозойских комплексов Южного Мангышлака и Восточного Предкавказья. — «Докл. АН СССР», 1968, т. 180, № 3, с. 697—699.

105. Котов В. С., Кудрявцева Е. С. Фенолы в водах нижнемеловых отложений Азово-Кубанского нефтегазоносного бассейна. — В кн.: Гидрогеол. и гидрохим. исслед. в связи с поисками нефтяных и газовых м-ний. Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. Изд. ЦНИИТЭнефтегаз, 1965, с. 58—63.

106. Котов В. С., Кудрявцева Е. С. Фенолы и бензол в подземных водах Азово-Кубанского нефтегазоносного бассейна. — В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М., Изд. ВНИИОЭНГ, 1967, с. 127—132.

107. Кравков С. П. Исследования в области изучения роли мертвого растительного покрова в почвообразовании. — «Материалы по изучению русских почв». 1912, вып. 21, с. 1—170.

108. Кравчинский З. Я. О нафтеновых кислотах в водах красноцветной толщи Челекена. — В кн.: Новые данные о геологии и нефтеносности Средней Азии и прилегающих территорий. ГОСИНТИ, 1961, с. 34—35.

109. Крылова Л. П. Определение углерода органического вещества природных вод методом сухого сжигания. — В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 26. М., Изд-во АН СССР, 1957, с. 237—242.

110. Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова И. Н. Введение в геологическую микробиологию. М., АН СССР, 1962, 239 с.

111. Кузнецова З. И. Распространение и экология микроорганизмов в глубинных подземных водах некоторых территорий СССР. — «Тр. ин-та микробиол. АН СССР. Вып. 9». М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 124—130.

112. Кузнецова З. И. Распространение бактерий в подземных водах и использование микробиологических данных для оценки нефтеносности. М., Изд. ВСЕГИНГЕО, 1963, 44 с.

113. Кузнецова З. И. Распространение бактерий в подземных водах в зависимости от окислительно-восстановительных условий среды. — «Микробиология», 1966, т. 35, вып. 5, с. 894—898.

114. Кухаренко Т. А. Химия и генезис ископаемых углей. М., Госгортехиздат, 1960, 328 с.

115. Леворсен А. И. Геология нефти. (Пер. с англ.). М., Гостоптехиздат, 1958, 488 с.

116. Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964, 315 с.

117. Малышек В. Т. Геохимические признаки промышленных залежей нефти. — «Тр. XVII сессии Международн. геол. конгр.», 1940, т. 4, с. 351—362.

118. Малятский А. Б., Марголис Л. Я. Изучение растворимости нафтеновых кислот в воде и определение их констант диссоциации. — «Азерб. нефт. хоз-во», 1933, № 3, с. 75—80.

119. Мелькановицкая С. Г. Определение алифатических кислот  $C_1$ — $C_5$  в подземных водах нефтегазоносных районов. — «Газовая хроматография». М., Изд. НИИТЭХИМ, 1970, вып. 13, с. 59—62.

120. Мелькановицкая С. Г. Газохроматографическое определение в воде ароматических углеводородов  $C_6$ — $C_8$ . — В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 53. Л., Гидрометеиздат, 1972, с. 153—162.

121. Методическое руководство по гидрогеологии для оценки перспектив нефтегазоносности. М., Гостоптехиздат, 1961, 255 с.

122. Молчанов В. И., Гонцов А. А. Водорастворимые органические соединения как исходные вещества нефтей. — Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 3, с. 681—683.

123. Моор Н. Г. Некоторые данные о воднорастворимом органическом веществе первичных почв горнолесного пояса Терской. — «Тр. ин-та географии АН СССР», 1952, вып. 49, с. 130—142.

124. Муликовская Е. П. Поведение нафтеновых кислот в природных водах различного состава. — В кн.: «Вопросы нефтепоисковой гидрогеологии», М., Госгеолтехиздат, 1956, с. 126—142.

125. Наметкин С. С. Химия нефти. М., Изд-во АН СССР, 1955, 800 с.

126. Наткина А. Исследование состава и свойств гуминовых кислот из чернозема и подзолистой почвы. — «Тр. Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР», 1940, т. 23, с. 9—22.

127. Невраев Г. А., Вадковская А. Д., Бахман В. И. Органические вещества в слабоминерализованных источниках курорта Трускорец и с. Малые Сходницы. — В кн.: Материалы по изучению лечебных минеральных вод и грязей и бальнеотехники. М., Изд. ин-та курортологии и физиотерапии, 1964, с. 64—68.

128. Некоторые данные о влиянии повышенных температур на переход органических веществ из горных пород в водные растворы. Авт.: И. Г. Киссин, Е. А. Барс и др. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 189, № 5, с. 1103—1106.

129. Никитина Е. А., Суббота М. И. О качественном составе и происхождении битума, извлекаемого из нефтяных вод хлороформом. — В кн.: Вопросы геохимии нефтеносных областей. ГОСИНТИ, 1960, с. 48—53.

130. Новые данные в исследовании органического вещества минеральных вод типа «Нафтуся». Авт.: Е. Л. Быкова, Г. А. Голева, А. А. Смирнова, И. Н. Воробьева. — Бюл. МОИП. Отд. геол., 1966, т. XLII, вып. 3, с. 117—127.

131. О содержании отдельных групп органических веществ в атмосферных осадках. Авт.: А. Д. Семенов, Л. И. Немцова, Т. С. Кишкинова, А. П. Пашанова. — В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 42. М., Изд-во АН СССР, 1966, с. 17—21.

132. О составе органических компонентов горных растворов. Авт.: А. А. Карцев, О. П. Абрамова, М. Я. Дудова, Я. А. Ходжакулиев. — «Изв. вузов. (Нефть и газ)», Баку, 1970, № 9, с. 24—30.

133. Одинцов Б. Н. К вопросу о растворимых в воде органических продуктах разложения растительных остатков. — «Материалы по изучению русских почв», 1912, вып. 22, с. 125—165.

134. Органические вещества и микрофлора подземных вод и их нефтепоисковое значение. [Сборник статей]. М., Изд. ВСЕГИНГЕО, 1970, вып. 26, 173 с.

135. Органические вещества подземных вод и их значение в миграции и концентрации химических элементов. [Сборник статей]. М., Изд. ВСЕГИНГЕО, 1970, вып. 33, 194 с.

136. Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессах нефтегазообразования. М., Гостоптехиздат, 1962. Авт.: М. Е. Альтовский, Е. Л. Быкова, З. И. Кузнецова, В. М. Швец, 294 с.

137. Органическое вещество в изверженных и метаморфических горных породах. Авт.: И. А. Петерсилье, М. А. Павлова, В. Т. Малашкина, М. Д. Петерсилье. — В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Недра», 1967, с. 342—350.

138. Органические вещества в соленых водах и рассолах Ангаро-Ленского артезианского бассейна. Авт.: В. М. Швец, Е. Л. Быкова, И. К. Шилов, А. А. Смирнова, В. С. Золотарева. — В кн.: Материалы VI совещ. по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. Иркутск—Хабаровск, 1970, с. 90—91.

139. Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. [Сборник статей]. М., Изд. ВНИИОЭНГ, 1967, 313 с.

140. Орлов И. Е. Методы анализа рапы буровых вод и контроль производства йода и брома. ГОНТИ, 1939, 128 с.

141. Палеозойские воды Волгоградской обл. — В кн.: Геологическое строение и нефтегазоносность Волгоградской области. (Тр. ВНИИНГ). М., Гостоптехиздат, 1962, вып. 1. Авт.: С. М. Кисельгоф, В. Р. Катихин, М. Е. Березкина, А. Н. Гусев, с. 191—224.
142. Парпарова Г. М. Характеристика рассеянного органического вещества по данным углепетрографических исследований. — В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Недра», 1967, с. 78—82.
143. Пецюха Ю. А., Березкина М. Е. Бензол в пластовых водах Волгоградского Поволжья. — В кн.: Гидрогеол. и гидрохим. исслед. в связи с поисками нефти и газ. месторождений. ЦНИИЭнефтегаз, 1965, с. 63—68.
144. Пиха П. Образование нефти в воде. (Материалы геохим. симпозиума при V Всемирном нефт. конгр.). М., Гостоптехиздат, 1960, с. 102—108.
145. Пономарева В. В. О реакциях взаимодействия группы креновой и апокреновой кислот (фульвокислот) с гидроокисями оснований. — «Почвоведение», 1949, № 11, с. 638—651.
146. Пономарева В. В., Эттингер А. И. О природе органических веществ, растворенных в невиской воде. — «Докл. АН СССР», 1953, т. 88, № 1, с. 105—108.
147. Порфирьев В. Б., Гринберг Н. В., Андрианова Л. И. К вопросу о природе и генезисе производных фенола и нафтола нефтей и нефтяных вод. — «Науч. зап. Львов. политехн. ин-та». Вып. 11, 1949, № 3, с. 25—40.
148. Потялицы А. Л. Состав вод, сопровождающих нефть и выбираемых грязевыми вулканами. — «Журнал физ.-хим. об-ва», 1882, т. 14, вып. 7, с. 300—310; 1883, т. 15, вып. 6, 7, с. 388—401.
149. Приклонский В. А. Изучение физических свойств и химического состава подземных вод. — «Материалы по методике гидрогеол. и инж.-геол. исследований». 1935, вып. 3, 61 с.
150. Рассел У. Л. Основы нефтяной геологии. (Пер. с англ.). М., Гостоптехиздат, 1958, 619 с.
151. Резников А. А., Муликовская Е. П. Методы анализа природных вод. М., Госгеолтехиздат, 1954, 236 с.
152. Рекомендация научно-технической конференции — семинара «Органическое вещество пластовых вод нефтегазоносных областей и значение его изучения для целей нефтяной геологии» (23—25 декабря 1965 г.). М., Изд. ИГИРГИ и ВСЕГИНГЕО, 1966, 7 с.
153. Рейнольдс В. В. Физическая химия нефтяных растворителей. (Пер. с англ.). Л., «Химия», 1967, 184 с.
154. Рейснер В. Обследование буровых вод на содержание нафтеновых кислот. — «Азерб. нефт. хоз-во», 1931, № 11, 12, с. 127—128.
155. Роде А. А. Несколько данных о физико-химических свойствах водно-растворимых веществ лесных подстилок. — «Почвоведение», 1941, № 3, с. 103—128.
156. Родионов Д. В. Статистические методы разграничения геологических объектов по комплексу признаков. М., «Недра», 1968, 158 с.
157. Розанова Е. П. Использование углеводов микроорганизмами. — В кн.: Успехи микробиологии. М., «Наука», 1967, № 4, с. 61—96.
158. Романкевич Е. А., Артемьев В. Е. Состав органического вещества осадков Курило-Камчатского желоба. — «Океанология», 1969, т. IX, вып. 5, с. 796—806.
159. Ронов А. Б. Органический углерод в осадочных породах (в связи с их нефтеносностью). — «Геохимия», 1958, № 5, с. 409—423.
160. Саханов А. Н., Лучинский И. Ю. Буровые воды Грозненского района. — «Нефт. и сланц. хоз-во», 1924, т. 6, № 2, с. 239—264.
161. Семенов А. Д. Методы исследования органического вещества природных вод. — В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 45. Л., Гидрометеиздат, 1967, с. 173—188.
162. Семенов А. Д. Химическая природа органического вещества поверхностных вод. — В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 45. Л., Гидрометеиздат, 1967, с. 155—172.

163. Сенюков В. М., Талдыкина И. Н. К вопросу о значении органических кислот, растворенных в пластовых водах, в образовании углеводородов. — *Тр. ВНИИГАЗа*, М., «Недра», 1964, вып. 22/30, с. 162—167.
164. Силверман С. Р. Миграция и сегрегация нефти и газа. — В кн.: *Органическая химия*, М., «Недра», 1967, вып. 1, с. 109—125.
165. Скопинцев Б. А. Содержание органического вещества в некоторых водах Подмосковья. — *«Докл. АН СССР»*, 1948, т. 61, № 2, с. 293—296.
166. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). — *«Тр. Океаногр. ин-та»*, Л., Гидрометеиздат, 1950, вып. 17 (29), 290 с.
167. Скопинцев Б. А. Некоторые соображения о распределении и состоянии органического вещества в водах океана. — *«Океанология»*, 1966, т. 6, вып. 3, с. 441—450.
168. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в водах морей. — *«Тр. Мор. гидрофиз. ин-та»*, т. 19, М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 3—20.
169. Смирнов Н. В., Дунин-Барковский И. В. Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений. М., «Наука», 1969, 511 с.
170. Смирнов С. И. Вероятностно-статистические закономерности распределения химических элементов в природных водах. — В кн.: *Гидрогеохимические материалы*, М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 5—55.
171. Смирнова А. А. Водорастворимое вещество нефти. — *«Бюл. науч.-техн. информ., МГ и ОН СССР»*, М., Госгеолтехиздат, 1964, № 2 (52), с. 73—75.
172. Смит П. В. Исследования по проблеме происхождения нефти. — В кн.: *Углеводороды в современных осадках*, М., Гостоптехиздат, 1956, 50 с.
173. Соколов В. А. Процессы образования и миграции нефти и газа. М., «Недра», 1965, 276 с.
174. Соколов В. А. Теоретические основы образования и миграции нефти и газа. — В кн.: *«Генезис нефти и газа»*, М., «Наука», 1968, с. 4—23.
175. Старикова Н. Д., Коржикова Л. И. Аминокислоты в Черном море. — *«Океанология»*, 1969, т. 9, вып. 4, с. 625—636.
176. Старикова Н. Д. Органическое вещество в жидкой фазе морских и океанских осадков. — *«Тр. ин-та океанологии АН СССР»*, т. 50, М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 130—169.
177. Старикова Н. Д. К изучению качественного состава растворенного органического вещества в морских и океанских осадках. — *«Тр. ин-та океанологии АН СССР»*, Т. 54, М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 22—30.
178. Старикова Н. Д. Органическое вещество грунтовых растворов Тихого океана. — В кн.: *Химия Тихого океана*, М., «Наука», 1966, с. 329—334.
179. Старикова Н. Д. Закономерности вертикального распространения растворенного органического углерода в морских водах и грунтовых растворах морских осадков. — *«Океанология»*, 1970, т. 10, вып. 6, с. 988—1000.
180. Суббота М. И. Об изучении растворенной нефти в подземных водах люминесцентным методом. — *«Разведка и охрана недр»*, 1956, № 4, с. 24—29.
181. Суббота М. И., Никитина Е. А. Гидрохимическое исследование в Чуйской впадине. (Сб. автореф. науч. работ ВНИГНИ, законченных в 1957 г.). М., Гостоптехиздат, 1958, с. 179—183.
182. Суббота М. И., Никитина Е. А. О распространении битумов в подземных водах. — *«Новости нефтяной техники»*, 1959, № 4, с. 26—28.
183. Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. М., Гостоптехиздат, 1946, 96 с.
184. Сулин В. А. Гидрогеология нефтяных месторождений. М., Гостоптехиздат, 1948, 480 с.
185. Сурков В. Н. Содержание органических веществ в минеральных водах Северного Кавказа. — В кн.: *Тр. практических врачей курортов КМВ*, Т. 6, Ставропольск. кн. изд-во, 1963, с. 286—298.
186. Табасаранский З. А. Об условиях формирования нефтяных и газовых залежей в среднем и нижнем палеогене Ильско-Холмского района. — *«Нефтяное хоз-во»*, 1954, № 4, с. 57—60.

187. Татарский В. Б. О формах залегания битумов в карбонатных породах по данным микроскопии. — «Зап. Всес. минерал. об-ва», сер. 2, 1948, т. 77, вып. 3, с. 215—222.
188. Тезисы докл. семинара «Методы и направления исследования органических веществ подземных вод нефтегазоносных областей» (Москва, март 1972 г.). Изд. НТО нефт. и газ. пром-сти, ИГИРГИ и ВСЕГИНГЕО. М., 1972, 74 с.
189. Тюрин И. В. Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии. — В кн.: Учение о почвенном гумусе. М., Сельхозгиз, 1937, 285 с.
190. Тюрин И. В. К вопросу о природе фульвокислот почвенного гумуса. — «Тр. Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР», 1940, т. 23, с. 23—40.
191. Тюрин И. В. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии. М., «Наука», 1965, 320 с.
192. Успенский В. А., Радченко О. В. Описание основных методов битуминологического исследования при обработке материалов опорного бурения. М., Гостоптехиздат, 1955, 72 с.
193. Успенский В. А., Радченко О. А. О генетических типах гуминовых кислот. — «Тр. ВНИГРИ», кн. 1, 1955, с. 188—195.
194. Фатьянов А. С. О перегнойных кислотах, выделенных из природных почвенных растворов. — «Почвоведение», 1953, № 1, с. 17—25.
195. Физико-химические особенности и гидрогеологические факторы миграции природных растворов. Л., «Недра», 1967. Авт.: Л. А. Польстер, Ю. А. Висковский, А. Н. Гусева, Е. И. Парнов, А. Г. Пласкова, 172 с.
196. Фокеев В. М. О растворимости нефти и газов в воде. — «Тр. МГРИ», 1956, т. 29, с. 203—213.
197. Флоровская В. Н., Мелков В. Г. Введение в люминесцентную битуминологию. М., Госгеолгиздат, 1946, 152 с.
198. Хан Д. В. К методике изучения состава водорастворенных органических веществ растительных остатков. — «Тр. Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР», 1951, т. 38, с. 99—107.
199. Харичков К. В. Определение нефтяных кислот в водах буровых скважин. — «Нефтяное дело», 1913, № 3, 8 с.
200. Хецров И. Р. Артезианские и грунтовые воды Москвы. ОНТИ, 1937, 129 с.
201. Шабарова Н. Т. Органические кислоты в современных морских осадках. — «Нефтяное хозяйство», 1953, № 12, с. 32—35.
202. Шабарова Н. Т. О химическом составе органических веществ в водах некоторых нефтяных месторождений. — «Тр. ВНИГНИ». М., Гостоптехиздат, 1960, вып. 27, с. 81—87.
203. Шабарова Н. Т. Распределение органического вещества в подземных водах. — «Сов. геология», 1961, № 8, с. 83—97.
204. Шапиро С. А. О содержании фенолов в воде источника «Нафтуса» № 1 и 2 курорта Трускавец. — «Укр. химич. журнал», 1951, т. 17, вып. 4, с. 477—484.
205. Шарапов И. П. Применение математической статистики в геологии. М., «Недра», 1971, 245 с.
206. Швец В. М. Некоторые данные об органическом веществе подземных вод. — «Сов. геология», 1959, № 6, с. 106—113.
207. Швец В. М. Органическое вещество в грунтовых водах севера Европейской части СССР. — «Тр. ВСЕГИНГЕО». Кн. 19. М., Госгеолтехиздат, 1961, с. 41—48.
208. Швец В. М. Органические вещества в подземных водах некоторых территорий СССР. — В кн.: «Гидрогеол. и гидрохим. показатели нефтегазоносности», М., Изд. ВСЕГИНГЕО, 1962, с. 52—58.
209. Швец В. М. Обзор исследований органического вещества в почвах, горных породах, поверхностных и подземных водах. — В кн.: Органические вещества и микрофлора подземных вод и некоторые закономерности их распространения. М., Изд. ВСЕГИНГЕО, 1963, с. 4—60.

210. Швец В. М. Органические вещества подземных вод как показатели нефтегазоносности. — В кн.: Прямые методы поисков нефти и газа. М., «Недра», 1964, с. 22—26.
211. Швец В. М. О некоторых закономерностях распространения органических веществ в подземных водах. — В кн.: «Вопросы геохимии подземных вод». (Тр. ВСЕГИНГЕО, нов. сер.). М., «Недра», 1964, № 9, с. 159—175.
212. Швец В. М. Органические вещества подземных вод как показатели нефтегазоносности. — В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М., Изд. ВНИИОЭНГ, 1967, с. 17—31.
213. Швец В. М., Рыжова В. Н. Органические вещества и микрофлора подземных вод юго-западной части Западно-Сибирской низменности. — В кн.: Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока. М., «Наука», 1967, с. 176—184.
214. Швец В. М., Шилов И. К. Об органических веществах в подземных водах юго-западной части Азово-Кубанского артезианского бассейна. — «Геология нефти и газа», 1968, № 8, с. 46—49.
215. Швец В. М., Селецкий Ю. Б. Органические вещества в термальных водах Южной Камчатки. — «Докл. АН СССР», 1968, т. 182, № 2, с. 441—444.
216. Швец В. М., Кузнецова З. И., Попова Т. П. Изучение органического вещества и микрофлоры в подземных водах. — В кн.: Гидрогеология и инженерная геология (к 25-летию ВСЕГИНГЕО). М., «Недра», 1969, № 22, с. 48—64.
217. Швец В. М., Селецкий Ю. Б., Голубович В. Н. Содержание и особенности распространения органических веществ и микрофлоры в подземных водах южной части Западно-Сибирской низменности. — В кн.: Вопросы геохимии подземных вод. Вып. 20. М., Изд. ВСЕГИНГЕО, 1969, с. 182—200.
218. Швец В. М. Органические вещества подземных вод и их применение для оценки перспектив нефтегазоносности (на примере некоторых нефтегазоносных районов). — В кн.: Вопросы геохимии подземных вод. Вып. 20. М., Изд. ВСЕГИНГЕО, 1969, с. 162—181.
219. Швец В. М. К вопросу об использовании органических веществ подземных вод как показателей нефтегазоносности. — Тр. Межвуз. конф. по гидрогеохим. и палеогидрогеол. методам исслед. в целях поисков м-ний полезн. ископ., Изд. Томск. ун-та, 1969, с. 190—195.
220. Швец В. М., Шилов И. К. О перспективах нефтегазоносности мезозойских отложений Керченско-Таманской области. — В кн.: Нефтегазовая геология и геофизика. М., Изд. ВНИИОЭНГ, 1970, № 12, с. 13—16.
221. Швец В. М. К геохимии органических веществ подземных вод. — «Бюл. МОИП, Отд. геол.», Изд. МГУ, 1971, т. 46, вып. 5, с. 122—134.
222. Швец В. М. Содержание и распределение органических веществ в подземных водах. — «Докл. АН СССР», 1971, т. 201, № 2, с. 453—456.
223. Baker E. G. Origin and migration of oil. — "Science", 1959, vol. 129, N 3353.
224. Baker E. G. A hypothesis concerning the accumulation of sediment hydrocarbons to form crude oil. — "Geochim. et cosmochim. acta", 1960, vol. 19, N 14.
225. Baker E. G. A geochemical evaluation of petroleum migration and accumulation. Fundamental aspects of petroleum geochemistry. "Elsevier", Amsterdam, 1967.
226. Berzelius J. J. Lehrbuch der Chemie. Aufl., übersetzt von Wohler, 1839.
227. Birge E., Gудay C. Organic content of lake water. 1926.
228. Bruderer N. Les oceans sonterrains fuisseles et le petroile. — "Bull. Assoc. franc. techniciens pétrole", 1956.
229. Cooper G. E. Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir waters. — "Nature", 1962, vol. 193.
230. Coggeshall H. D., Hausen W. E. Method of geochemical prospecting. U. S. Patent, 1956, N 2767320.

231. Davis F. B. Distribution of naphthenic acids in an oil-bearing aquifer.—*“Chem. Geol.”*, 1969, vol. 5, N 2.
232. Dilallo R., Albertson O. E. Volatile acids by direct titration.—*“Water Pollution Control Federation”*, 1961, vol. 33, N 4.
233. Domogalla B., Guday C., Peterson W. The form of nitrogen found in certain lake waters.—*“J. Biol. Chem.”*, 1925, vol. 63, N 2.
234. Robinson L. R., O'Connor J. T., Engelbrecht R. S. Organic materials in Illinois ground water.—*“J. Amer. Water Works Assoc.”*, 1967, vol. 59, N 2, p. 227—236.
235. Schoeller H. *Geochimie des eaux souterraines. Appl. aux eaux des gisements de petrole.* Paris, Dunod, 1956.
236. Zarrella W. M., Mousseau R. J. e. a. Analysis and importance of hydrocarbons in subsurface brines.—*“Geochim. et cosmochim. acta”*, 1967, vol. 31, N 7.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение . . . . .	3
<b>Глава I. К истории органической гидрогеохимии . . . . .</b>	<b>7</b>
<b>Глава II. Источники поступления органических веществ в подземные воды . . . . .</b>	<b>21</b>
Атмосферные осадки и поверхностные воды суши . . . . .	22
Почвы и почвенные растворы . . . . .	25
Морские воды, морские илы и иловые растворы . . . . .	29
Горные породы и поровые растворы . . . . .	36
Нефтяные залежи . . . . .	41
Залежи углей и торфа . . . . .	44
Сравнительная оценка органических веществ различных природных объектов . . . . .	46
<b>Глава III. Характеристика методов исследований водорастворенных органических веществ . . . . .</b>	<b>51</b>
Органический углерод . . . . .	51
Органический азот . . . . .	53
Нафтеновые кислоты . . . . .	54
Жирные кислоты . . . . .	56
Ароматические углеводороды . . . . .	57
Фенолы . . . . .	57
Методы капиллярно-люминесцентного анализа и накопления органических веществ . . . . .	57
Спектральные характеристики органических веществ . . . . .	58
<b>Глава IV. Содержание и распределение органических веществ в подземных водах . . . . .</b>	<b>60</b>
Оценка фактического материала . . . . .	60
Грунтовые воды . . . . .	63
Межпластовые напорные воды областей стока . . . . .	79
Воды областей разгрузки . . . . .	86
<b>Глава V. Особенности органических веществ подземных вод нефтегазовых месторождений . . . . .</b>	<b>99</b>
Приконтурные воды . . . . .	100
Законтурные воды . . . . .	104
Подземные воды непродуктивных горизонтов . . . . .	107
Подземные воды газовых месторождений . . . . .	111
Подземные воды газоконденсатных месторождений . . . . .	114

Сравнительная оценка содержания и состава органических веществ различных типов подземных вод нефтегазовых месторождений . . .	116
Нефтепоисковое значение водорастворенных органических веществ . .	121
<b>Глава VI. Сравнительная оценка распространения и природные факторы формирования органических веществ подземных вод . . . . .</b>	<b>138</b>
Сравнительная характеристика органических веществ подземных вод различных областей их формирования . . . . .	138
Оценка закона распределения органических веществ в подземных водах . . . . .	148
Влияние природных факторов на формирование органической составляющей подземных вод . . . . .	150
Заключение . . . . .	174
Список литературы . . . . .	178

*Министерство геологии СССР  
Всесоюз. науч.-исслед. ин-т гидрогеол.  
и инж. геол.*

**ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ ШВЕЦ**

**ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД**

Редактор издательства *С. Г. Бароянц*  
Технический редактор *Л. В. Дунаева*  
Корректор *Е. В. Наумова*

---

Сдано в набор 5/1 1973 г. Подписано в печать  
17/V 1973 г. Т-08907. Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага № 2.  
Печ. л. 12,0. Уч.-изд. л. 12,87. Тираж 2200 экз.  
Заказ № 90/11352-2. Цена 1 р. 43 к.

---

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12,  
Третьяковский проезд, 1/19.  
Ленинградская типография № 8 «Союзполиграф-  
прома» при Государственном комитете Совета  
Министров СССР по делам издательств, полигра-  
фии и книжной торговли.  
190000, Ленинград, Прачечный пер., д. 6.

1 р. 43 к.

699

НЕДРА • 1973