

2. Антонов Ю.В., Муравина О.М., Жаворонкин В.И. и др. Отражение региональной структуры ВКМ в результатах измерений вертикального градиента поля силы тяжести // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геологическая. -1996. -№2. -С.164 -177.
3. Антонов Ю.В., Муравина О.М., Антонова И.Ю. Методика и технология решения обратной задачи по определению формы тела // Изв. вузов. Геол. и разведка. -1994. -№ 1. -С. 93-97.
4. Старостенко В.И. Устойчивые численные методы в задачах гравиметрии. -Киев, 1978. -227с.
5. Антонов Ю.В., Муравина О.М., Эквивалентный подбор распределения избыточных масс по аномалиям силы тяжести на криволинейной поверхности // Изв. вузов. Геол. и разведка. -1991. -№ 11. -С.100 -106.

УДК 556.322

АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ СОРБИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЭКОЛОГО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ

К.Е.Питьева

Московский государственный университет

Введение

Одна из существенных задач эколого-гидрогеологического мониторинга - выявление универсального индикатора очагов техногенного воздействия на природные среды. Для районов нефтегазовых месторождений в качестве индикаторов техногенных нагрузок на природные среды нами исследуются газообразные сорбированные углеводороды и "прочие" газы.

Впервые предложено использовать наряду с сорбированными газами пород также и сорбированные углеводородные газы водных сред - подземных, поверхностных вод, стоков.

Выбор сорбированных углеводородных газов обусловлен: меньшей, по сравнению с другими компонентами, трудоемкостью их анализа (используется метод хроматографии); экономичностью транспортировки проб (водные пробы транспортируются в виде сухих остатков); геохимической инертностью, определяющей сохранность техногенного состава проб.

Закономерности распространения сорбированных углеводородных газов изучены для пород и не исследованы для водных сред.

Углеводородные газы непосредственно в водных средах сорбируются коллоидами (гидроокислами железа, алюминия и нефтяных компонентов), углистыми веществами, битумами. При получении сухого остатка дополнительно происходит сорбция растворенных в воде углеводородов минеральными твердыми соединениями. Температурные условия выпаривания (+80°C) обеспечивают сохранность сорбированных углеводородов в сухом остатке, что позволяет использовать при эколого-гидрогеологическом мониторинге сорбированную

форму углеводородных газов, приуроченную к литосфере, гидросфере, техносфере.

Наличие адсорбированных углеводородов в водных средах обусловлено физической сорбцией посредством сил межмолекулярного взаимодействия, при котором происходит компенсация сорбируемыми углеводородными молекулами свободных связей заряда сорбента, обладающего значительными поглощающими свойствами. Механизм процесса физической сорбции по модели Ван-дер-Ваальса объясняется ориентационным, индукционным и дисперсионным эффектами, которые приводят неполярные молекулы углеводородов (их дипольный момент равен нулю) к поляризации. Последняя обеспечивает притяжение молекул углеводородов к поверхностному слою породы, коллоидов, сухого остатка. При ориентационном эффекте поляризация молекулы углеводорода возникает в результате несовпадения центров тяжести положительных и отрицательных зарядов, и молекулы, в случае близости друг к другу разноименных зарядов, притягиваются, а одноименных - отталкиваются. Молекулы обладают вращательными степенями свободы. При их вращении диполи удерживаются в параллельных положениях с ориентацией на минимальную потенциальную энергию, достаточную для притяжения молекулы к сорбенту.

Индукционный эффект силы притяжения заключается в поляризации молекулы углеводорода, индуцируемой другим заряженным телом. В молекуле углеводорода возникает дипольный момент, обуславливающий ее притяжение к сорбенту. Возникший дипольный момент индуцирует последующие, чем и обеспечивается процесс сорбции.

Дисперсионный эффект основан на мгновенной поляризации молекулы углеводорода, постоян-

но колеблющейся по величине и направлению излучением света.

Адсорбция возрастает:

- с увеличением дипольного момента молекул углеводородов, то есть - степени их поляризации;
- по мере удлинения цепи углеродных атомов;
- по мере увеличения молекулярного веса и диаметра молекул углеводородов;
- с увеличением температуры кипения.

Исследуемые углеводороды представлены метаном (CH_4) и его предельными (этан - C_2H_6 , пропан - C_3H_8 , бутан - C_4H_{10} , пентан - C_5H_{12} и др.) и непредельными (этилен - C_2H_4 , пропилен - C_3H_6 , бутен - C_4H_8 и др.) гомологами. Все они неполярные молекулы; непредельные отличаются от предельных наличием одной двойной связи между атомами углерода в их молекулах.

При удлинении цепи углеродных атомов возрастают молекулярный вес, диаметр молекул предельных и непредельных углеводородов, температуры их кипения и плавления.

Все углеводороды обладают сорбционной способностью, пропорциональной температуре их кипения, $^{\circ}\text{C}$:

$n\text{-C}_5\text{H}_{12} > n\text{-C}_4\text{H}_{10} > \text{C}_4\text{H}_8 > \text{C}_3\text{H}_8 > \text{C}_3\text{H}_6 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{CH}_4$
+36.07 -0.5 -6.3 -42.1 -47.7 -88.6 -103.8 -164

Растворимость предельных углеводородов больше чем непредельных; среди предельных она наименьшая у метана; в целом максимальна в неполярных жидкостях; в дистиллированной воде и нефтях больше, чем в водных растворах.

Углеводороды геохимически инертны; их реакционная способность увеличивается при повышенных давлениях, температурах и на свету. Наиболее ощутимыми являются следующие процессы:

- Процессы присоединения к непредельным углеводородам хлора, брома и других компонентов, обусловленные наличием в них непрочной двойной связи.
- Процессы замещения атомов водорода предельных углеводородов.
- Окисление предельных и непредельных углеводородов с образованием углекислого газа и воды.
- Процессы полимеризации молекул предельных углеводородов вследствие разрыва двойной связи.
- Процессы изомеризации молекул предельных углеводородов в молекулы разветвленного строения.
- Процессы дегидратации предельных углеводородов с образованием молекул непредельных углеводородов и водорода.
- Процессы разложения метана под влиянием водяных паров или углекислого газа с образованием водорода и окиси углерода.

– Процессы окисления углеводородов и восстановления минералов при взаимодействии углеводородов с минералами, содержащими связанный кислород.

В целом, скорости протекания процессов, измеряемые концентрацией углеводородов за время t ($V = \frac{dC}{dt}$) незначительны. Константа распада K (для углеводорода, распадающегося за 1 секунду при 500°C):

$\text{C}_4\text{H}_{10}(1 \cdot 10^{-4}) > \text{C}_3\text{H}_8(7 \cdot 10^{-5}) > \text{C}_2\text{H}_6(5 \cdot 10^{-6}) > \text{CH}_4(10^{-10})$.

В ходе процессов большинство молекул углеводородов сохраняют исходную структуру вследствие нехватки энергии на разрушение сил химических связей между атомами.

На процессы окисления углеводородов при невысоких температурах, протекающих, как правило, в самых верхних частях подземной литосферы и гидросферы, оказывают влияние озон воздуха и солнечная радиация; ультрафиолетовые лучи способствуют окислению кислородом. К окислению наиболее устойчив метан. Окисление активизируется по мере увеличения в углеводородах цепи углеродных атомов. Окисление ускоряется в присутствии катализатора (Cu , Pb и др) [1].

Окисление носит цепной характер; возникает при начальной энергии извне; продолжается за счет энергии, вырабатываемой в первый и последующий моменты реакции и передаваемой соседним молекулам, продолжающим окисление.

Для целей:

- краткой характеристики сред по углеводородному составу;
- четкой интерпретации результатов обработки фактической информации по углеводородному составу сред;
- установления процессов преобразования составов углеводородных газов в природных и техногенных условиях;
- выявления признаков распределения углеводородных газов в различных объектах, которые следует использовать в качестве показателей техногенного нарушения природных сред - нами рекомендуется классифицирование пород и водных сред по составу газообразных сорбированных углеводородов.

База для классифицирования разработана на многолетнем фактическом материале по углеводородному составу вод и стоков районов Астраханского, Оренбургского, Заполярного, Тазовского и Газ-Саленского месторождений нефти и газа, приуроченных к различным ландшафтно-климатическим и структурно-геологическим условиям [2].

Принцип классифицирования количественный. Классификационные номенклатурные группы углеводородного состава, тип, подтип. Эти группы образуют главные компоненты углеводородов, составляющие в процентном выражении более 10% от

их суммы (в водных средах их более $n \cdot 10^{-3}$ - $n \cdot 10^{-4}$ см³/л; в породах - $n \cdot 10^{-1}$ - $n \cdot 10^{-2}$ см³/кг). Величина в 10% выявлена с помощью гистограмм, четко отразивших главные (CH₄, C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈) и второстепенные (значительно менее 10% - C₂H₆, C₃H₈, *i,n*C₄H₁₀, *i,n*C₅H₁₂) углеводороды. В техногенных условиях в группу главных при определенных процессах могут перемещаться второстепенные, особенно, высокомолекулярные углеводороды. Тип углеводородного состава устанавливается по преобладающему компоненту; в подтип входят остальные из главных; они записываются в строчку, в убывающем порядке.

В основу классифицирования состава "прочих" газов положен принцип классифицирования по составу углеводородов.

Источники техногенного формирования углеводородов имеют широкое распространение. Это множество промышленных объектов, связанных с добычей, переработкой органического сырья, использованием органических веществ в разнообразных отраслях (нефтехимическая, угольная, целлюлозно-бумажная, легкая и др. промышленности); коммунально-бытовые отходы и т.д. Преобладают наземные техногенные источники углеводородов, но в районах развития нефтегазовой и ряда других промышленности существенное значение имеют подземные источники.

Газообразные углеводороды от подземных источников мигрируют, главным образом, диффузионным путем к поверхности земли, где формируют за длительное геологическое время углеводородный фон атмосферы и верхних частей литосферы, гидросферы.

На примере вертикального разреза территории Астраханского газоконденсатного месторождения прослежен характер распространения углеводородов и "прочих" газов вверх от газовой залежи. Установлено сходство в значительной части разреза углеводородного состава пород с составом залежи; углеводородный состав многих образцов пород как и залежи метановый, что подтверждает миграцию углеводородов вверх по разрезу от залежи.

На отдельных участках, где породы существенно мелкодисперсны (глинистые разности, доломиты), тип углеводородного состава не метановый, что объясняется сорбцией породами непредельных углеводородов. На других участках, при метановом типе углеводородов, значительно повышено суммарное содержание углеводородов вследствие дополнительного их поступления в породы из местных пластов, обогащенных свободными газами углеводородного характера.

Наблюдаемые пиритизация и кальцитизация пород над залежью - результат вторичного формирования пирита посредством взаимодействия сероводорода залежи или образующегося при восстановлении в пластовых условиях сульфата с тяжелыми металлами; кальцита - при кристаллизации кар-

бонатов кальция, сопровождающих сульфат-редукцию.

К фоновым величинам суммарного содержания углеводородов в вертикальном разрезе, предопределившим углеводородный фон пород самой верхней части разреза на территории Астраханского месторождения относятся величины в диапазоне 1313 - 8732 $n \cdot 10^{-4}$ см³/кг, характеризующие суммарное содержание углеводородов, относящихся к метановому и неметановому типам.

Наземные источники углеводородов техногенного генезиса представлены атмосферными газовой выбросами, растворяемыми в атмосферных осадках (CH₄; N₂ > CO₂); отходами транспорта (CH₄ > C₂H₄ > C₃H₆ > C₄H₈; SO₂, CO); стоками (типы C₄H₈, C₃H₆, CH₄, при преобладании суммарного содержания непредельных углеводородов над предельными).

Заключение

Суммарное содержание сорбированных углеводородов в приповерхностных отложениях территории Астраханского и Оренбургского месторождений (от $4000 \cdot 10^{-4}$ до $6000 \cdot 10^{-4}$ см³/кг и более) близко к фоновому содержанию в породах вышеуказанного вертикального разреза. Тип газов редко метановый, чаще неметановый; в целом сходен с типовым составом вертикального разреза и стоков. Основные техногенные показатели с позиций углеводородного состава отложений: метановый тип; незначительная разница в содержании предельных и непредельных углеводородов при неметановом типе; повышенное содержание высокомолекулярных нормальных и изомерных углеводородов; относительно повышенные суммарные содержания углеводородов при метановом и неметановом типах.

Подземные воды чаще имеют метановый тип, реже - неметановый. По первому они сходны с влиянием залежи, по второму - с влиянием стоков газопереработки и являются поэтому показателями техногенного влияния. Техногенность формирования адсорбированных углеводородов в подземных водах тем существеннее, чем значительнее суммарное содержание углеводородов.

Поверхностные воды на территории Астраханского месторождения, по гидрогеологическим данным, затронуты влиянием наземных объектов газо-химического комплекса. Это проявляется в относительно пониженном суммарном содержании в них углеводородов по сравнению с поверхностными водами территории Оренбургского месторождения, испытывающими влияние газо-химического комплекса. Техногенными показателями углеводородного состава сорбированных газов для всех сред являются соотношения между предельными и непредельными углеводородами. Чем большую роль в углеводородном составе играют предельные углеводороды, тем показательнее техногенный характер формирования среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. -М., 1987. -236с.

2. Питьева К.Е. Гидрогеоэкологические исследования в районах нефтяных и газовых месторождений. -М., 1999. -199с.

УДК 556.3 (470.324)

ОСОБЕННОСТИ ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ГИДРОСФЕРЫ ЛЕВОБЕРЕЖЬЯ р.ДОН В РАЙОНЕ г.ВОРОНЕЖА

А.В.Позднякова

Воронежский государственный университет

На экологическое состояние окружающей среды, как известно, оказывают влияние как естественные, так и антропогенные факторы. К первым относятся интенсивность экзогенных процессов и явлений, а также естественная защищенность подземных и поверхностных вод. Антропогенные факторы вызывают загрязнение различных природных сред: почв, приземной атмосферы, поверхностных и подземных вод, растительности.

В течение ряда лет нами изучалось экологическое состояние подземных вод неоген-четвертичных отложений на территории юго-западной пригородной части г. Воронежа. Полевые работы проводились на левобережье р. Дон, в пределах поймы, первой, второй и четвертой надпойменной террасы. Общая площадь исследуемого района составляла 57 км². Вся территория была разбита на элементарные квадраты площадью 8 км², в каждом из которых проводилось гидрохимическое опробование подземных и поверхностных вод. Целью работы было выделение участков с различной гидрогеоэкологической ситуацией.

На основании результатов химических анализов проб вод рассматривалось качество подземных и поверхностных вод исследуемой территории. В соответствии требованиям ГОСТ 2874-82 "Вода питьевая" качество вод реализуется в характеристике органолептических свойств (температура, запах, цвет, вкус) и химическом составе. Наше внимание сосредоточивалось на изменении минерализации, содержании азотных соединений (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-), хлоридов (Cl^-), железа ($\text{Fe}_{\text{общ}}$) и марганца (Mn^{2+}). Уже предварительный анализ результатов химического состава подземных вод указал на повышенное содержание компонентов азотной группы, железа и марганца. В связи с этим нами детально изучались гидрогеологические особенности территории, техногенные системы и объекты.

Как показано на рисунке, исследуемые воды циркулируют в отложениях неоген-четвертичного возраста, представленными мелко-, средне- и круп-

нозернистыми песками. Водоносный горизонт имеет свободную поверхность и типизируется как грунтовой. Воды безнапорные. Водоупором являются глины девонского возраста. Мощность неоген-четвертичного водоносного комплекса изменяется от 13-18 до 55 м. Движение грунтовых вод направленно, к р.Дон, где происходит их разгрузка. Питание подземных вод осуществляется за счет инфильтрации атмосферных осадков и паводковых вод р. Дон, реже за счет подтока из смежного девонского водоносного комплекса на участках размыва водоупора [1].

В связи с использованием грунтовых вод для питьевого водоснабжения целесообразно рассмотреть особенности химического состава вод. Была проведена их типизация по классификации Щукарева и выделены следующие типы: гидрокарбонатный кальциево-магниевый, сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый, хлоридно-гидрокарбонатный кальциевый, а также смешанный. Был выделен редко встречающийся в природе тип сульфатно-нитратный кальциево-натриевый. Величина минерализации исследуемых вод изменяется в пределах от 0,1-0,4 до 0,5-1 г/дм³. Была отмечена повышенная и высокая концентрация компонентов азотной группы (от 45 до 809 мг/дм³) при предельно допустимой концентрации (ПДК) 45 мг/дм³, которая свидетельствует о чрезвычайно опасном нитратном загрязнении [2]. В связи с этим нами выявлялись источники загрязнения.

На исследуемой территории представлены следующие типы техногенных систем: селитренный, промышленный, горнодобывающий, сельскохозяйственный, водохозяйственный и транспортный. Поскольку высокие концентрации компонентов азотной группы размещаются на участках сельской застройки и сельскохозяйственных площадях, то был сделан вывод, что наибольшее негативное влияние на грунтовые воды оказывают селитренный и сельскохозяйственный тип техногенных систем. На основании имеющихся фактов проводилась экологическая оценка исследуемой территории, в результате