

Н. Т. ЛИНДТРОП

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ В ГРОЗНЕНСКИХ  
МЕСТОРОЖДЕНИЯХ НЕФТИ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 4 III 1947)

В нефтеносных районах Восточного Предкавказья наиболее наглядно наблюдается быстрое изменение содержания сульфатов в водах нефтяных скважин. Наряду с этим некоторые горячие источники также дают почти бессульфатную воду. Впервые на быстрое восстановление сульфатов автором было обращено внимание в 1924—25 гг.; при этом выяснилось, что в условиях скважин в Новогрозненском районе сульфатные воды восстанавливаются за срок меньше пяти

Таблица 1

	Анионы			Катионы			Сумма
	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	Ca	Mg	Na+K	
Скв. № 1/14, г. . . . .	0,1340	0,2245	0,6110	0,0186	нет	0,4243	1,4124
» № 87/14, г/л . . . .	0,1120	нет	1,0494	0,0206	0,0041	0,4370	1,6231
» № 1/14, мг . . . . .	3,78	4,67	10,01	0,93	нет	17,53	36,92
» № 87/14, экв. . . . .	3,16	нет	17,20	1,02	0,34	19,00	40,72
» № 1/14, % экв. . . .	10,24	12,65	27,11	2,52	0,34	47,48	100
» № 87/14, % экв. . .	7,76	нет	42,24	2,50	0,83	46,67	100

	Характеристики Пальмира				Соотношения		
	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	$\frac{rNa}{rCl}$	$\frac{rNa-rCl}{rSO_4}$	$\frac{rCl}{rSO_4+rHCO_3}$
Скв. № 1/14 . . . . .	45,78	—	49,18	5,04	4,63	2,94	0,41
» № 87/14 . . . . .	15,52	—	77,82	6,66	6,01	—	0,18

месяцев и сульфатный радикал в водах в эквивалентной форме замещается карбонатным (1).

Для характеристики общего состава воды восстановленной и сульфатной ниже приводятся два анализа XI пласта Октябрьского района Грознефти (табл. 1).

Из приведенных анализов видно, что вода XI пласта, как и большинство других пластов Новогрозненского района, слабо минерализована с содержанием растворенных солей немного более 1 г/л. Эта вода относится к гидрокарбонатному типу с соотношением  $rNa/rCl$  от 4,63 до 6,01. По химическому составу эти воды существенно отличаются друг от друга различным содержанием сульфата и бикарбоната. Если же учесть, что вторая вода является восстановленной и весь

сульфат эквивалентно заместился бикарбонатом, то разница между водами этих скважин исчезает. Примеров восстановления сульфатов по грозненским районам можно привести тысячи. В скважинах установлено наличие сульфобактерий. В лабораторных условиях процесс десульфуривания в результате деятельности сульфобактерий в присутствии нефти протекает быстро. Произведенные наблюдения по восстановлению сульфатов в скважинах показывают, что этот процесс происходит также весьма быстро, и вполне законно встает вопрос — почему в краевых зонах нефтяных месторождений, при наличии у бактерий сульфатных вод, за геологические века бактерии при значительном водообмене не ассимилировали всей нефти.

Чтобы ясно представить себе картину быстрого освоения серобактериями сульфата воды, ниже (табл. 2) приводятся материалы

Таблица 2

№№ по пор.	Дата отбора образца	Миллиграмм-эквиваленты				rCl / (rSO <sub>4</sub> +rHCO <sub>3</sub> )	Примечание
		Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	сумма		
1	3 XI 1935	3,53	5,86	12,80	22,19	0,19	При эксплуатации
2	3 XII	3,75	4,13	11,60	19,48	0,24	
3	27 III 1936	3,68	5,84	13,80	23,32	0,19	
4	11 IV	—	—	—	—	—	Насос остановлен С водораздела
5	15 IV	3,56	5,03	14,80	23,39	0,17	
6	17 IV	3,79	4,22	15,20	23,21	0,19	»
7	17 IV	3,79	4,67	15,20	23,66	0,19	
8	20 IV	3,79	2,70	16,20	22,69	0,20	С забоя
9	20 IV	4,62	3,95	15,80	24,37	0,23	С 414 м
10	26 IV	5,69	нет	18,20	23,89	0,31	С 809 м
11	16 VI	3,79	»	19,20	22,99	0,19	С 397 м
12	11 I 1939	3,84	»	18,60	22,44	0,20	
13	27 II 1940	3,84	6,50	12,00	22,34	0,20	

неполных анализов скв. № 60/20, эксплуатировавшей XVI—XVII пласты Октябрьского района, взятые из отчета В. М. Николаева и дополненные некоторыми данными.

Из табл. 2 видно, что до прекращения эксплуатации, а затем после возобновления ее, состав воды практически не изменился. По анализам №№ 3 и 13 содержание rCl составляет 3,71, rSO<sub>4</sub> 6,17 и rHCO<sub>3</sub> 12,90 мг-экв/л, а соотношение  $rCl/(rSO_4+rHCO_3)=0,2$ . Эти данные можно принять как средний состав воды скв. № 60/20.

Просматривая данные изменения состава воды на водоразделе на глубине около 400 м, мы видим, что с 11 по 26 апреля 1946 г. содержание сульфата постепенно уменьшалось с одновременным увеличением содержания бикарбоната. На забое, на глубине около 850 м этот процесс, повидимому, протекал более медленно, так как содержание SO<sub>4</sub> в воде, взятой с забоя, значительно выше, чем в воде около уровня. В этой скважине возобновление работ произошло примерно через 4 года и при этом получена опять сульфатная вода. Это указывает на отсутствие распространения процесса десульфуривания по пласту. Отсутствие восстановленной воды в пласте было доказано автором еще в 1925 г. (скв. № 7/19). Объяснение дает, по нашему мнению, скважина № 60/20.

В этой скважине для вскрытия XVI пласта произведена перфорация колонны на глубине 852—854 м. Диаметр эксплуатационной колонны 8", насос спущен на 400 м, около водораздела. Столб воды в скважине высотой 453 м соответствует объему в 14,6 м<sup>3</sup>. Температурные условия в скважине следующие: по данным замеров максимальными термометрами, произведенными в 1921—27 г., по скв. №№ 3, 6, 11,

31 уч. № 20 средний геотермический градиент определяется в 10,7 м. Исходя из этой цифры, на глубине 852 м температура будет равной 90° С, а на глубине 400 м 48° С. Учитывая проявление конвекционных токов, которые изменяют температуру в конечных точках примерно на 5° С, истинная температура в пласте составит 95° С, а на глубине 400 м — около 53° С.

На основании лабораторных исследований жизнедеятельности неспоровых десульфуризирующих бактерий установлено, что наиболее благоприятным условием для их развития является температура от 40 до 50° С. Так как при нормальной эксплуатации скважин температура на водоразделе составляла примерно от 70 до 80° С, то имеется основание предполагать, что неспоровые бактерии большей частью погибали — во всяком случае их жизнедеятельность могла быть весьма ограниченной. Неясным остается вопрос, может ли этот вид бактерий приспособиться к высоким температурам и находиться в состоянии анабиоза. Этот вопрос ожидает своего разрешения.

У водораздела в этой скважине при температурах от 50 до 55° С, как видно из анализов вод, процесс протекал быстро. В дальнейшем процесс десульфурирования протекал еще несколько быстрее. На забое процесс происходил более замедленным темпом. Очевидно там, где питательная среда для бактерий и температурные условия наиболее благоприятны, этот процесс развивается наиболее интенсивно.

Из приведенных анализов воды скв. № 60/20 видно, что через 5 дней у водораздела количество сульфатов уменьшилось с 6,17 до 5,03 мг-экв., или на 19,5%, а окончательное восстановление сульфатов у водораздела этой скважины закончилось через 15 суток или немного ранее.

Интересно вычислить скорость процесса восстановления сульфатов. У водораздела на глубине около 400 м суточный расход  $rSO_4$  составлял  $6,17 : 15 = 0,41$  мг-экв. Эту цифру можно сравнить с лабораторными опытами. Гинзбург-Карагичева<sup>(2)</sup> приводит данные о количестве образующегося при процессе десульфурирования сероводорода, а именно: при наиболее благоприятных условиях концентрации NaCl в воде (2—7%) в месяц образовалось 0,365—0,401 г  $H_2S$  на литр. При пересчете этого количества  $H_2S$  в  $SO_4$  получается в среднем 0,71—0,81 мг-экв. в сутки. При менее благоприятных условиях, т. е. меньшей или большей концентрации NaCl в растворе, скорость процесса замедляется в 3—4 раза.

Данные, полученные непосредственно в скважинах, и результаты лабораторных исследований дают одинаковую скорость десульфурирования. Учитывая температурные условия, можно прийти к выводу, что десульфурирование в условиях скважин и, вероятно, в подземных условиях должно протекать интенсивно еще при температуре от 50 до 60° С.

Просматривая многочисленные анализы вод Новогрозненского района, мы видим, что в скважинах XIX—XXI пластов, где статические уровни низкие, а следовательно, температура в скважинах высокая (порядка 80—90° С), в воде не наблюдается восстановления сульфатов. Поскольку в скважинах при высоких температурах этот процесс не происходит, можно считать, что и в пластах этот процесс при таких же условиях не должен происходить. Таким образом, в пластах создаются почти стерильные условия, при которых не может происходить разрушения нефтяных залежей за счет десульфурирования.

Этим фактором, несмотря на сильный водообмен в пластах, вероятно, объясняется сохранение в Новогрозненском месторождении больших залежей нефти. В большинстве других месторождений Грозненской области температуры более низкие, чем в Октябрьском, и в пластах встречаются, как правило, бессульфатные воды, что может

указывать на разрушение нефтяных залежей или на замедленное протекание его за счет жизнедеятельности бактерий.

В связи с этим интересно отметить, что большинство горячих источников в Грозненской области с температурой в  $70^{\circ}\text{C}$  и более (Серноводск, Мамакай-юрт, Горячеисточненские, Брагуна, Исти-су) содержит относительно большое количество сульфатов (4,8 — 8,9 мг. экв./л). Это, возможно, связано с тем, что только небольшая масса воды в этих источниках на своем пути к области стока омывает нефтяные залежи, большая же часть воды не соприкасается с нефтью. Источники Зурамакента с температурой от  $54$  до  $60^{\circ}\text{C}$  содержат пониженное количество сульфатов (2,6 мг-экв./л), а источники восточный и западный нефтяные в районе Исти-су с температурой в  $64$  и  $26,5^{\circ}\text{C}$ , где вместе с водой выделяется нефть, содержат почти бессульфатную воду.

Если справедливо отнесение исчезновения сульфатов из воды за счет жизнедеятельности бактерий, то источники Исти-су показывают, что на наших глазах в недрах Исти-су происходит относительно быстрое уничтожение нефтяных залежей бактериями. За время, в течение которого существовали эти источники Грозненской области, общее количество нефти, ассимилированной бактериями, должно составлять, несомненно, весьма большую величину.

Суммируя сказанное о восстановлении сульфатов в Восточном Предкавказье, можно сделать вывод, что основным фактором, регулирующим этот процесс, в этой области являются температурные условия. При низких температурах и значительном водообмене возможное разрушение нефтяных залежей должно протекать быстро, а при высоких температурах разрушение задерживается и даже прекращается.

С этой точки зрения можно рассчитывать на сохранность нефтяных залежей, имеющих глубокое залегание, в особенности под надвигом в передовых хребтах (Брагуны, Гудермесский хребет), где даже в случае наличия водообмена могут быть встречены такие температурные условия, которые обеспечивают сохранность нефтяных залежей от разрушения их десульфурierenden бактериями.

Таким образом, вопрос о наличии бактерий в нефтяных пластах грозненских месторождений имеет не только научное, но и практическое значение и должен быть подвергнут дальнейшему тщательному изучению.

Всесоюзный нефтяной  
научно-исследовательский  
геолого-разведочный институт  
(ВНИГРИ)

Поступило  
4 III 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Т. Линдтроп, Нефт. и слан. хоз., № 6 (1925). <sup>2</sup> Т. Л. Гинзбург-Карагичева, Микробиологич. очерки, 1932.