

УДК 505:42:553.98(476)

ВЛИЯНИЕ АНТРОПОГЕННЫХ ФАКТОРОВ НА МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ РАССОЛОВ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЕЛАРУСИ

*канд. геол.-мин. наук С.А. АКУДОВИЧ
(Институт геохимии и геофизики НАН Беларуси, Минск)*

Рассмотрены методики атомного эмиссионного спектрального определения микроэлементов в рассолах и попутных водах нефтяных месторождений Припятского прогиба. Исследованы особенности изменения микроэлементного состава (Ag, Al, Ba, Be, Bi, Co, Cr, Ge, Cu, Mo, Mn, Ni, Pb, Ti, V, Y, Yb, Zr) пластовых рассолов в процессе эксплуатации скважин.

Одним из основных направлений развития экономики Республики Беларусь являются поиски, разведка и освоение месторождений местных полезных ископаемых взамен импортируемых минеральных ресурсов. Высокоминерализованные пластовые рассолы и попутные воды нефтяных месторождений Припятского прогиба представляют собой уникальный источник минерального сырья для получения йода, брома, других химических элементов. Попутные воды - пластовые рассолы, состав которых изменен в связи с техногенезом.

Целью работы является расширение представлений о наборе, концентрации микроэлементов в рассолах и попутных водах Припятского прогиба, а также изучение изменения микроэлементного состава пластовых рассолов в процессе эксплуатации скважин.

Методика количественного атомно-эмиссионного спектрального определения микроэлементов разрабатывалась для высокоминерализованных подземных рассолов Припятского прогиба хлоридно-кальциево-натриевого и хлоридного натриево-кальциевого состава на основе коллекции рассолов лаборатории литогеохимии Института геохимии и геофизики НАН Беларуси.

При разработке методики количественного атомного эмиссионного спектрального анализа ставились следующие задачи:

- 1) определение максимального числа микроэлементов из одной навески;
- 2) подбор оптимальных условий для получения как можно более низких пределов обнаружения микроэлементов.

Для их решения разрабатывалась методика для спектрографа PGS-2 с плоской дифракционной решеткой (651 штр мм, обратная линейная дисперсия в первом порядке 0,74 нм/мм) при работе в области 220...400 нм и испарении пробы из канала угольного электрода. Съемка проводилась в режиме двукратного прохождения луча. Источником возбуждения спектров служила активизированная дуга переменного тока генератора ДГ-2. В оптимальном варианте ширина щели спектрографа составляла 0,0015 мм; система освещения - трехлинзовая; высота диафрагмы на промежуточном конденсоре - 3,2 мм. Для получения оптимальных почернений на фотопластинке в широком интервале определяемых содержаний спектр исследуемой пробы и спектр эталона фиксировался через стандартный трехступенчатый ослабитель. Угол поворота дифракционной решетки равнялся 5,6°.

При количественном анализе для повышения точности определения микроэлементов, чтобы создать равномерное и одновременное поступление элементов в дугу и подавить их фракционированное испарение из расплавов анализируемой пробы, используют глубокие и неширокие отверстия, высверленные в тонких угольных электродах. Поэтому испарение проб проводилось из канала угольного электрода с глубиной кратера 13 мм, диаметром 2,6 мм и толщиной стенок 0,5 мм. Применение тонкостенных электродов повышает стабильность разряда. Верхний электрод выполнялся в форме усеченного конуса. Время экспонирования составляло 8 мин до полного выгорания навески. Для испарения легколетучих компонентов, равномерного прогрева электрода и избежания выброса пробы сила тока дуги в первые 30 с была 6 А, во вторые 60 с - 10 А, в остальное время - 20 А. Оптимальные условия испарения были достигнуты при навеске 60 мг и соотношении проба : буфер - 4 : 1. Определение микроэлементов проводили по методу трех эталонов. Фотометрирование спектрограмм выполняли на микрофотометре G-2. Относительное стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость результатов, составило 2,8...21,7 %.

Методика полуколичественного атомно-эмиссионного спектрального определения

Высокоминерализованные рассолы Припятского прогиба представляют собой многокомпонентные системы, для которых характерно ярко выраженное фракционированное испарение соединений элементов из образующихся в канале электрода расплавов. Фракционированное испарение элементов обуславливает возрастание, а затем спад интенсивности линий соответственно изменению скорости поступ-

ления соединений элементов в дугу, а также определяет последовательность появления линий различных по летучести соединений элементов [1]. Этот эффект мы использовали для повышения чувствительности обнаружения летучих элементов при фотографировании спектров дуги в начале испарения проб. Для определения скорости и последовательности поступления элементов из расплавов в плазму дуги фотографировали спектр дуги на фотопластинку, смещающуюся каждые 3 с на 1 мм (рис. 1).

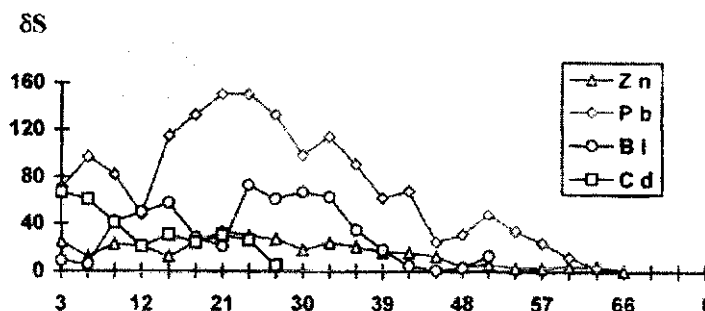


Рис. 1. Кинетика поступления микроэлементов в пламя дуги: δS – разность почернений аналитических линий и фона; t – время, с

Было установлено, что основное количество висмута, кадмия, свинца, цинка испаряется в течение первых 30 с после начала отжига. Кальций начинает интенсивно испаряться через 27 с и создает сильный фон. Значительно снижая чувствительность определения, натрий испаряется интенсивно в течение всего времени отжига пробы. С учетом этого была выбрана продолжительность отжига пробы 25 с.

Для получения спектров применялся спектрограф PGS-2.

В результате эксперимента в качестве анода был выбран электрод формы «рюмка» (глубина - 4 мм; внутренний диаметр - 4 мм; внешний - 6 мм; диаметр «ножки рюмки» - 3 мм).

Фотометрирование спектрограмм выполняли на спектропроекторе SP-3.

Определение микроэлементов проводили по методу спектров сравнения.

Сравнение данных полуколичественного и количественного методов показало хорошую сходимость результатов анализа. Однако первый метод позволяет значительно уменьшить время съемки по сравнению с количественным спектральным анализом, для которого требуется полное испарение пробы из канала электрода. Установлено, что при фракционном испарении можно значительно снизить пределы обнаружения цинка и кадмия (табл. 1) и увеличить число определений цинка в пробах. Так, коэффициент встречаемости (K_n) цинка в рассолах повысился с 11 до 36 %.

Характеристики определения микроэлементов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики определения микроэлементов в рассолах методом количественного и полуколичественного атомно-эмиссионного спектрального анализа

Элементы	Предел обнаружения, г/т	Длина волны, нм	Элементы	Предел обнаружения, г/т	Длина волны, нм
Ag	0,1	328,068	Ni	1	305,082
Al	1	308,215	Pb	1 (1)	283,331
Ba	5	233,527	Sb	10	259,805
Be	0,5	234,861	Sn	5	283,9999
Bi	3 (3)	306,772	Ti	1	324,199
Cd	30(15)	326,105	Tl	10	275,787
Co	0,5	345,350	V	5	310,230
Cr	1	302,157	Y	1	332,788
Cu	0,5	324,754	Yb	0,3	328,937
Ge	0,5	265,118	Zn	500 (30)	334,502
Mn	3	280,106;293,306	Zr	1	339,190
Mo	1	317,035			

Примечание. В скобках даны пределы обнаружения элемента, определенного методом полуколичественного атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Методика расчета среднего содержания микроэлементов в случае неполно определенного распределения

Распределение называют неполно определенным, если известна доля подпороговых проб в выборке [2].

Расчет средних концентраций, для которых коэффициент встречаемости $K_e = n/N \cdot 100\%$ ниже 100% , производился по предложенной нами формуле:

$$\bar{X}_{int} = (\bar{X}_{max} - \bar{X}_{min}) \times n : N + \bar{X}_{min},$$

где \bar{X}_{max} – максимальное среднее значение (анализы проб с подпороговыми содержаниями исключают из расчета среднего); \bar{X}_{min} – минимальное среднее значение, анализы проб с подпороговыми содержаниями приравнивают к нулю и включают в расчет среднего; n – число проб с содержанием выше предела определения; N – число всех проб.

В случае логнормального распределения при расчете \bar{X}_{min} за условную нулевую концентрацию бралась величина в одну миллионную (10^{-6}) мг/л. Сравнение полученных нами результатов со стандартными статистическими методами, рассмотрено подробно в работе [3].

Результаты исследования

Выполнен анализ 24 проб атастовых рассолов нефтяных месторождений Припятского прогиба. Все изученные рассолы лишены примеси бурового раствора и относятся к седиментогенным. Также проанализированы 35 проб попутных вод нефтяных месторождений, предоставленных лабораторией нефтепромышленной гидрогеологии РУП «ПО «Белоруснефть»».

По отношению показателей асимметрии и эксцесса к их ошибкам и на основании анализа частотных диаграмм установлено, что распределение концентраций микроэлементов в рассолах Припятского прогиба может быть аппроксимировано логнормальным законом.

В таблице 2 приведен микроэлементный состав пластовых рассолов и попутных вод нефтяных месторождений Припятского прогиба.

Таблица 2

Микроэлементы в рассолах и попутных водах нефтяных месторождений Припятского прогиба

Элементы	Рассолы (24 пробы, мг/л)					Попутные воды (35 проб, мг/л)				
	K_e	\bar{X}_{min}	\bar{X}_{max}	\bar{X}_a	\bar{X}_g	K_e	\bar{X}_{min}	\bar{X}_{max}	\bar{X}_a	\bar{X}_g
Ag	37,5	0,04	0,14	0,034	0,019	62,9	0,013	0,11	0,049	0,031
Al	100	0,6	48	8,2	3,6	100	0,67	15,4	3,9	2,6
Ba	100	1,1	148	19,5	11,1	100	1,0	19,4	4,7	3,3
Be	25,0	0,04	1,1	0,17	0,064	14,3	0,016	0,078	0,011	0,006
Cr	29,2	0,35	4,8	0,7	0,27	42,9	0,083	0,99	0,26	0,13
Cu	100	0,21	2,2	0,72	0,52	100	0,083	0,72	0,28	0,24
Mn	100	3,7	157	31,7	20,2	100	0,22	7,5	1,8	1,3
Ni	62,5	0,39	12	2,13	0,95	45,7	0,078	5,5	0,52	0,16
Pb	41,7	0,38	1,7	0,47	0,25	85,7	0,013	0,29	0,081	0,041
Ti	16,7	0,51	1,8	0,35	0,17	31,4	0,17	2,2	0,28	0,12
V	16,7	0,35	2,3	0,29	0,10	100	0,091	0,47	0,26	0,26
Yb	20,8	0,11	0,65	0,09	0,038	17,1	0,028	0,078	0,016	0,009
Zr	16,7	0,4	0,55	0,13	0,073	31,4	0,065	0,20	0,074	0,041

Примечание. K_e – коэффициент встречаемости элемента; \bar{X}_{min} – минимальное содержание элемента; \bar{X}_{max} – максимальное содержание элемента; \bar{X}_a – среднее арифметическое значение элемента; \bar{X}_g – среднее геометрическое значение элемента.

Кроме указанных выше элементов в пластовых рассолах обнаружены также следующие микроэлементы (мг/л): Bi (1,1), Co (0,43), Ge (0,37...0,65), Mo (0,73). В попутных водах определен Y (0,78 мг/л).

Для оценки существенности различия средних содержаний и дисперсий микроэлементов в пластовых рассолах и попутных водах были рассчитаны критерии Стьюдента и Фишера. Средние содержания Al и Ti в рассолах и попутных водах существенно отличаются, а концентрации Ag, Ba, Be, Cr, Cu, Mn, Pb, V и Zr не имеют существенного различия между собой. Сопоставление коэффициентов встречаемости и средних содержаний микроэлементов в попутных водах и пластовых рассолах свидетельствует о том, что процесс формирования состава попутных вод не ограничивается простым разбавлением.

Для уточнения характера поведения микроэлементов в попутных водах рассмотрим степень разбавления этих вод относительно брома как наиболее консервативного элемента. Она оценивается величиной 2,09. Разделив средние концентрации микроэлементов в пластовых рассолах на 2,09, получим ориентировочные оценки разбавленных концентраций в попутных водах относительно брома (рис. 2).

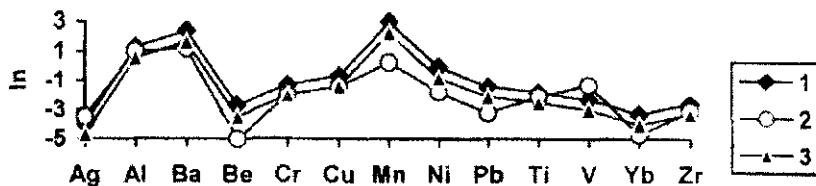


Рис. 2. Соотношение концентраций микроэлементов в рассолах и попутных водах нефтяных месторождений Припятского прогиба:
 1 – среднее содержание микроэлементов в пластовых рассолах;
 2 – среднее содержание микроэлементов в попутных водах; 3 – $\bar{X}_{рас} / 2,09$

Для хрома и меди полученные величины практически совпадают с реальными концентрациями в попутных водах. Можно предположить, что поведение этих элементов в процессе разбавления сходно с бромом. Был также рассчитан коэффициент нормирования, который показывает степень обогащения (положительные значения) или обеднения (отрицательные) микроэлементами попутных вод относительно рассолов. Коэффициент нормирования вычисляли по формуле:

$$\delta = \left(\frac{(\bar{X} / Br)_{nonyм}}{(\bar{X} : Br)_{рас}} - 1 \right) \cdot 100 \%,$$

где \bar{X} - средняя концентрация исследуемого элемента; Br - средняя концентрация брома.

Заключение

В попутных водах по сравнению с пластовыми рассолами уменьшились содержания Ba, Be, Mn, Ni, Pb, Yb, увеличились - Ag, Al, Ti, V, Zr.

Попутные воды обогащаются ванадием и серебром, вероятно, в результате разрушения металлопорфириновых и других соединений нефти.

Обеднение попутных вод барием и марганцем связано с их склонностью образовывать слаборазтворимые сульфатные (Ba) и карбонатные (Ba, Mn) соли в геохимически неустойчивой системе попутных вод.

Вывод свинца из попутных вод, по-видимому, обусловлен тем, что это типично халькофильный элемент, легко осаждающийся в виде сульфидов в присутствии углеводородных восстановителей.

Полученные данные по микроэлементному составу пластовых рассолов и попутных вод нефтяных месторождений Припятского прогиба могут быть использованы при оценке качества и перспектив их промышленной утилизации в качестве ценного минерального сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Русанов А.К, Основы количественного спектрального анализа руд и минералов.М.: Наука, 1978. - 397 с.
2. Ткачев Ю.А., Юдович Я.Э. Статистическая обработка геохимических данных. - Л.: Наука, 1975. - 233 с.
3. Шиманович В.М., Акудович С.А. К методике расчета средних значений микроэлементов для выборок, усеченных нижним пределом обнаружения // Літасфера. - 2000. - № 13. - С. 144 - 147.