

**Мязина Н.Г. Пономарева П.А.**

Оренбургский государственный университет  
E-mail: geologia@mail.osu.ru, pponomareva@narod.ru

## **ПЕРСПЕКТИВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАССОЛОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОДА НА ОНГКМ**

**В настоящей работе рассмотрены геолого-гидрогеологические особенности Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения, основные закономерности формирования и размещения хлоридных рассолов. Приведены примеры химического состава пластовых вод и рассмотрена возможность их применения в качестве гидроминерального сырья. Рассмотрены основные теоретические и практические аспекты окислительно-восстановительных равновесий в модельных и реальных иодсодержащих водных системах.**

**Ключевые слова:** Оренбургское нефтегазоконденсатное месторождение, иод, пластовые воды, хлормагниевого рассолы, химический состав, минерализация, гидроминеральное сырье, окисление, диаграммы Пурбэ.

Изучение вопросов извлечения иода из пластовых вод Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения актуально и носит характер региональной проблемы по ряду причин. Оренбургский регион является зоной эндемичной по йоду, несмотря на гидрогеологическую предрасположенность этого региона к наличию таких микроэлементов, как йод, бром и бор. Наличие йода и брома в пластовых водах Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения в промышленных концентрациях (10–25 мг/л йода и 350–900 мг/л брома, соответственно) делает возможным постановку технологической задачи по их извлечению. Сточные воды нефтяных, газоконденсатных месторождений и пластовые воды являются практически неограниченным по объему сырьем, и их рациональное использование позволит решить эколого-экономическую проблему при условии правильной утилизации отработанных пластовых вод [1].

В процессе эксплуатации скважин возможны аварийные выбросы агрессивных пластовых вод, которые могут нанести существенный ущерб окружающей среде.

### **Материалы и методы**

Для изучения перспектив извлечения иода из рассолов на месторождении были использованы следующие методы:

1) анализ фондовых и литературных источников;

2) выполнение термодинамического расчета, построение диаграмм Пурбэ для многокомпонентных систем и разработка термодинамической модели сложной иодсодержащей солевой системы;

3) испытание предложенной модели на реальных пластовых водах ОНГКМ.

### **Результаты обсуждения**

Йод в состоянии рассеяния в биосфере представлен многообразными формами его соединений, неравномерно распределенными в природе [2]. Неравномерность распределения йода во внешней среде имеет исключительно важное значение для живых организмов, обуславливая их нормальное функционирование или же нарушение обмена веществ в биогеохимических провинциях с низкой концентрацией этого элемента [3].

Изучение геохимических особенностей йода на примере рассолов кунгурских сульфатно-галогенных и каменноугольных карбонатно-терригенных водоносных комплексов Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения путем определения равновесных физико-химических параметров существования йода в интервале промышленных концентраций и в условиях разнообразных по минерализации растворов природного и техногенного происхождения.

Меж и внутрисолевые рассолы представлены в карбонатно-соленосных отложениях кунгурского яруса нижней перми. Рассолы вскрыты на глубине 425–1301 м и обладают специфическим химическим составом. Их плотность 1,194–1,280 г/см<sup>3</sup>. Общая минерализация рассолов достигает 308–365 г/л, рН 4,5–6,0. и относятся к хлормагниевого типу (Cl–Mg). Концентрации таких микроэлементов как калий, бром, бор высокие. Содержание иода в рассолах изменяется в пределах 2,54–20,7 мг/л (преобладают значе-

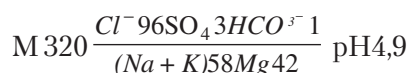
ния 11-16 мг/л). Рассолы имеют высокую степень метаморфизации. По генезису рассолы сингенетичные вмещающим породам кунгурского возраста [4]. Эти рассолы являются слабоизменной маточной рапой, соответствующей завершающей стадии пермского галогенеза. В связи с линзовидным залеганием коллекторов запасы хлормagneиных рассолов невелики.

Рассолы подсолевого комплекса представлены хлоридными натриево-кальциевыми и кальциево-натриевыми иодо-бромными азотно-метановыми водами. Они опробованы и установлены в карбонатно-терригенных отложениях ассельского, сакмарского и артинского ярусов нижней перми и отложениями нижнего, среднего и верхнего карбона [5].

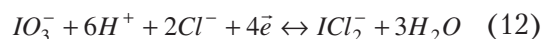
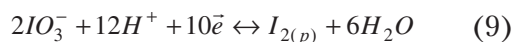
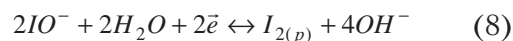
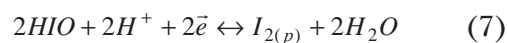
Комплекс опробован скважинами по всей мощности, в интервале глубин от 1820 до 3360 м. Плотность вод 1,16-1,18 г/см<sup>3</sup>, общая минерализация 240-280 г/л. Воды относятся к хлоркальциевому типу (Cl-Ca, Шб). Содержание микроэлементов составляет: иода 10-25 мг/л, брома 345-990 мг/л. Для рассолов характерна восстановительная геохимическая обстановка, реакция среды кислая и высокая степень метаморфизации. Данные рассолы могут быть использованы комплексно как гидроминеральное сырье [4].

Принятые предельно-минимальные значения концентраций ценных компонентов в воде для их промышленного извлечения при совместном извлечении иода и брома (иодо-бромные воды) иода не менее 10 мг/л, а брома не менее 200 мг/л.

Процессы, протекающие в иодсодержащих водных растворах могут быть изучены на основе анализа диаграмм состояния, построенных в координатах Eh-pH (диаграмм Пурбэ) [6]. Нами рассмотрены теоретические аспекты процессов, осуществляемых в реальных и модельных растворах иодсодержащих пластовых вод при окислении гипохлоритом натрия при различных значениях pH с целью определения полей устойчивости элементного иода и его соединений и влияние примесей на изучаемые формы в рассматриваемых системах. В качестве модельного раствора использовался хлоридный магниевый рассол кунгурского возраста с минерализацией 320 г/дм<sup>3</sup>, химический состав представлен формулой Курлова.



На рисунке 1 представлена диаграмма состояния системы, включающей иод, бром, кислородсодержащие соединения иода, хлор и соединения серы.



Согласно полученным данным, область существования элементного йода заключена в интервале потенциалов от 0,78 до 1,15 В, в области pH меньше 4,8.

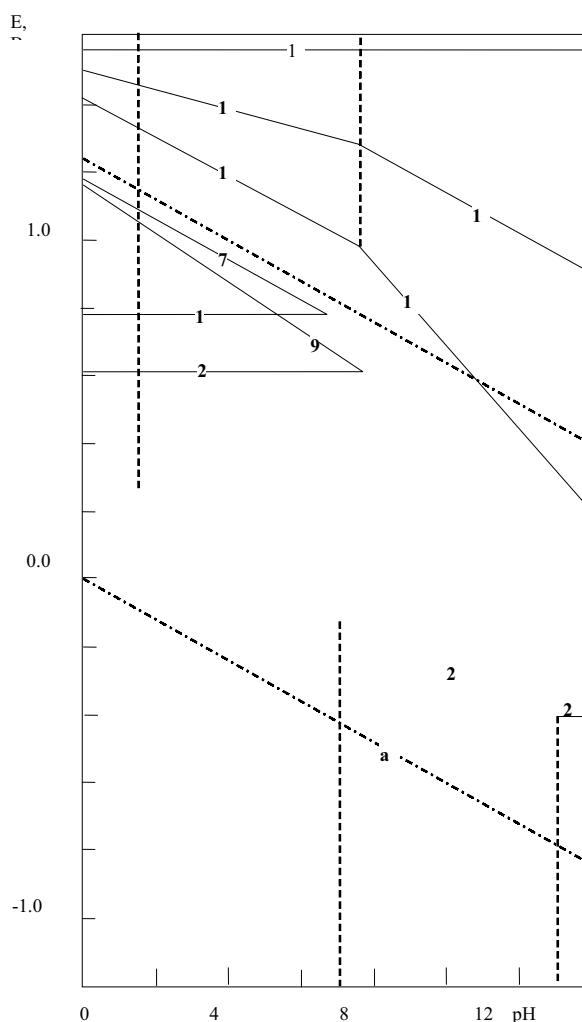
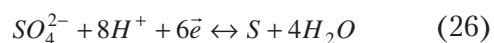
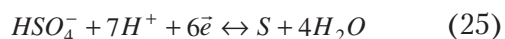
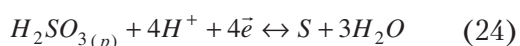
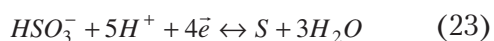
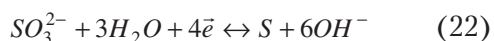


Рисунок 1. Сводная диаграмма состояния системы, включающей йод ( $[I^-] = 0,787 \cdot 10^{-4}$  моль/л), его полигалогенидные формы, в присутствии брома, серы и окислителя

Природные растворы, в которых содержатся галогенид-ионы, очень часто включают множество компонентов, которые вступают в окислительно-восстановительные процессы, обладая более низкими значениями потенциалов электродных полуреакций. Галоидопоглощаемость может быть обусловлена, в частности, присутствием  $H_2S$ .

На рисунке представлены равновесные процессы, протекающие с участием соединений серы.



Нами были проведены исследования, в которых использовались модельные растворы с концентрацией йодид-иона 100 мг/л и пластовые воды, с концентрацией 20 мг/л (по I). Концентрация хлорид-иона варьировалась в диапазоне 0 – 300 г/л. Элементный йод устойчив в области значений pH менее 9,6 и электродного потенциала 0,7–1,26 В. При значении потенциала 0,7 В и pH > 8,5 вода в поле устойчивости йода метастабильна.

Установлено, что для предотвращения окисления серы значения pH должны быть не менее 2,0. Йод находится в равновесии со своими восстановленными формами при pH менее 5,0 в интервале Eh от 0,74 до 0,76.

### Выводы

В результате решения поставленных задач, были достигнуты следующие результаты:

1. На основании исследования пластовых вод кунгурского яруса нижней перми района ОНГКМ и модельных растворов. Выполнен термодинамический расчет систем, построены диаграммы Eh – pH состояния многокомпонентных систем, включающих элементарный йод, йодид ион, кислородсодержащие ионы йода, бром, соединения хлора и соединения серы. Определены поля устойчивости элементного йода в сложных солевых системах. Составлена сводная диаграмма состояния системы.

2. Разработана термодинамическая модель сложной йодсодержащей солевой системы, позволяющая унифицировать выбор параметров для процесса извлечения элементного йода из пластовых вод.

3. Предложенная термодинамическая модель испытана в условиях извлечения йода из высокоминерализованных растворов ОНГКМ.

На основании приведенных данных пластовые воды (Cl–Mg и Cl–Ca типа) водонапорной системы ОНГКМ вполне могут служить источником йодо-бромного гидроминерального сырья.

02.09.2013

### Список литературы:

- 1 П.А. Пономарева, Ю.А. Неясова Определение физико-химических параметров рекстракции йода из композиции ТБФ с изооктаном / Международное научное издание «Современные фундаментальные и прикладные исследования»: сб. науч. тр. / Учебный центр «МАГИСТР». -Кисловодск: Изд-во УЦ «МАГИСТР», -2011. -№3. – С.116-123
- 2 Вернадский В.И. История природных вод. – Т.2,ч.1, вып.1,2. – ОНТИ, Химтеорет, 1934.
- 3 Розен Б.Я. Геохимия брома и йода. – М.: «Недра», 1970. – 144 с.
- 4 Е.Е. Захарова. Подземные воды Оренбургского НГКМ как возможный источник гидроминерального сырья / Современная гидрогеология нефти в газа (фундаментальные и прикладные вопросы). Материалы Всероссийской научной конференции, посвященной 85-летию А.А. Карцева – М.: ГЕОС, 2010. – 533 с. – ISBN 978-5-89118-512-8
- 5 Геологическое строение и нефтегазоносность Оренбургской области / под. ред. Пантелеева А. С, Козлова Н. Ф. – Оренбург: Оренб. кн. изд-во, 1997. – 270 с.
6. Robert M. Garrels, Charles L. Criest. Solutions, Minerals and Equilibria. – N.Y., 1965. -154-172 с.

Сведения об авторах:

**Мязина Наталья Григорьевна**, доцент кафедры геологии

Оренбургского государственного университета, кандидат геолого-минералогических наук  
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 3207, тел. (3532) 372543, e-mail: miazinanatalia@rambler.ru

**Пономарева Полина Александровна**, старший преподаватель кафедры химии

Оренбургского государственного университета  
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 3330, тел. (3532) 372485, e-mail: pponomareva@narod.ru