

Табл. Результаты расчёта фоновых содержаний ТМ и металлоидов в грунтах, мг/кг

Элемент	Медиана		X _A		X _{max}		σ/X _A × 100, %
	2014–15	2016	2014–15	2016	2014–15	2016	2016
Cr	20	32	28	30	98	60	14
Pb	18	18	17	18	143	35	44
Zn	36	32	47	31	176	49	32
Cu	20	221	27	221	254	252	10
As	5	25	9	25	50	35	12
Mn	518	491	710	593	3 737	1 284	49
Fe	13 031	16 666	13 000	16 284	25 455	26 112	21
Ni	10	14	10	14	10	23	26
Co	3	35	4	35	26	46	11
Rb	62	54	60	55	80	86	18

1. Зеленковский П. С., Подлипский И. И., Хохряков В. Р. Проблемы регулирования деятельности хозяйствующих субъектов при разработке месторождений полезных ископаемых в границах особо охраняемых природных территорий // Вестн. СПбГУ. Сер. 7. 2016. Вып. 3. С. 60–73.

2. Кононова Л. А., Зеленковский П. С., Подлипский И. И. Методика проведения эколого-геологической оценки состояния донных отложений озера Сапшо (национальный парк «Смоленское Поозерье») // Матер. XV межвузов. молодёж. науч. конф. «Школа экологической геологии и рационального недропользования». СПб.: Изд-во СПбГУ, 2015. С. 52–57.

3. Подлипский И. И., Зеленковский П. С., Чернова Е. Н. и др. Биоиндикация состояния вод озера Лошамьё (национальный парк «Смоленское Поозерье») // Матер. XV межвуз. молодёж. науч. конф. «Школа экологической геологии и рационального недропользования». СПб.: Изд-во СПбГУ, 2015. С. 91–95.

4. Подлипский И. И. Методика эколого-геологической оценки территории полигона бытовых отходов (пос. Пржевальское, Смоленская область) // Матер. IV международ. чтений памяти Н. М. Пржевальского: «Творческое наследие Н. М. Пржевальского и современность». Смоленск: Изд-во «Манжета», 2014. С. 120–123.

5. Подлипский И. И., Жабриков С. Ю. Разработка концепции обращения с отходами на природных территориях особой охраны (на примере национального парка «Смоленское Поозерье») // Экология и промышленность России. М.: Изд-во ЗАО «Калвис». 2016. Т. 20, № 10. С. 2–9.

6. Терехова А. В., Попова Е. А., Зеленковский П. С. и др. Эколого-геохимический мониторинг состояния оз. Сапшо и пос. Пржевальское. Методика. (Национальный парк «Смоленское Поозерье») // Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии северо-запада России: Тр. XXIV Молодёж. науч. конф., посвящ. памяти чл.-корр. АН СССР К. О. Кратца / Ред. Ф. П. Митрофанов. Апатиты: Изд-во: К & М, 2016. С. 197–201.

7. Терехова А. В., Подлипский И. И., Зеленковский П. С. и др. Разработка сети пробоботбора для комплексного эколого-геологического мониторинга территории национального парка «Смоленское Поозерье» // Матер. Всероссийской науч.-практ. конф., посвящ. памяти проф. В. А. Шкаликова «Природа и общество: в поисках гармонии». Смоленск, 2016. С. 150–155;

8. Хокс Х., Уэбб Дж. Геохимические методы поисков минеральных месторождений. М.: Мир, 1964. 487 с.

УДК 550.4

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ОБРАЗЦОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Н. Н. Ухова, В. В. Акулова, Е. В. Худоногова

Институт земной коры СО РАН, ул. Лермонтова 128,
664033 Иркутск, Российская Федерация; nat_ukhova@crust.irk.ru

В процессе разработки и эксплуатации нефте-газоконденсатных месторождений образуются солевые отложения на стенках трубопроводов, что приводит к уменьшению их эффективного диаметра и пропускной способности. Осадки солевых отложений не являются мономинеральными и имеют сложный состав, включающий как минеральную, так и органическую часть, которая при химических анализах квалифицируется как «потери при прокаливании». Наряду с углеводородными компонентами и продуктами коррозии, в составе солевых отложений могут присутствовать десятки различных минералов с преобладанием следующих типов солей: кальцита – CaCO₃, гипса – CaSO₄ · 2H₂O, ангидрита – CaSO₄, бассанита – CaSO₄ · 0,5H₂O, барита – BaSO₄, галита – NaCl. При решении проблем предотвращения образования неорганических солей в нефтяных и газоконденсатных скважинах применяются химические и механические методы [1–4].

В Центре коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН был выполнен цикл исследований химического и минерального состава солеотложений нефтегазоконденсатных месторождений Иркутской обл.

В данной работе приводятся результаты изучения химического и минералогического состава солеотложений с внутрискважинного оборудования. Проба отобрана при работе скважины в газопроводе, представляет образец шламовой пробки.

Внешний вид исследуемого образца неорганического осадка представлен жёлто-серым песчаным материалом, с неокатанными плоскими слоистыми частицами тёмного цвета размером 3–13 мм, отмечается реакция с соляной кислотой (5 % HCl), присутствует запах нефтеорганики.

Определение минералогического состава. Образец был исследован методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3, рентгенограмма идентифицирована с помощью программы поиска фаз. Количественное соотношение компонентов рассчитано по корундовым числам методом RIR. Полученные соотношения фаз носят приближённый характер. Рентгенометрические данные, условия съёмки: аппарат ДРОН-3.0, излучение – Cu K α , Ni – фильтр, V = 25 кВ, I = 20 мА, угловой диапазон: 3 – 65° – 2 θ со скоростью измерения – 1°/мин.

В изучаемом образце определён следующий фазовый состав: кальцит (магнезиальный) – 45 ± 5 %, арагонит – 34 ± 5 %, гипс – 17 ± 5 %, кварц <2 %. Дифракционная картина имеет слабые интенсивности и широкие рефлексы, что указывает на структурное несовершенство данных минералов, присутствие железа в рентгеноаморфной форме.

Определение химического состава. Определение содержаний основных и следовых элементов выполнено методом химического анализа и методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

В химической группе ЦКП «Геодинамика и Геохронология» Института земной коры СО РАН силикатный анализ выполняется согласно Инструкциям №№ 138-X, 101-X, 231-X, 197-X. Одновременно сотрудниками лаборатории в течение ряда лет проводилась работа по освоению и внедрению новых методов анализа, что позволило значительно оптимизировать существующую комплексную схему химического анализа горных пород и минералов [5–10].

Для РФА применялись стандартные приемы и методики анализа [5, 10–11]. Использовали рентгенофлуоресцентный кристалл-дифракционный спектрометр TIGER фирмы Bruker AXS (Германия), укомплектованный рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с Rh-анодом и Be-окном толщиной 75 мкм. Анализ проводился с применением излучателей, приготовленных из 1 г образца, путём пресования на подложке из борной кислоты.

Для учёта взаимных влияний элементов использован вариант способа α -коррекции. Учитывался также вклад в экспериментальные интенсивности аналитических линий определяемых элементов излучения налагающихся линий.

Точность определения содержания Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃общ. с использованием разработанной методики соответствует требованиям, предъявляемым к методикам IV категории точности. Относительное среднее квадратическое отклонение результатов не превышает 30 % при доверительной вероятности P = 0,95 [13].

Полученные результаты анализа представлены в таблице.

Таблица – Результаты определения содержания породообразующих элементов в образцах осадков, %

Элементы	Содержание породообразующих оксидов, %		Содержание микроэлементов, %	
	силикатный анализ	РФА	РФА	
SiO ₂	1,41	1,94	ZnO	1,57
TiO ₂	0,02	0,04	SrO	1,49
Al ₂ O ₃	0,27	0,24	Cl	0,46
FeO	4,12	-	CuO	0,32
Fe ₂ O ₃	5,24	12,13*	PbO	0,03
MnO	0,42	0,47	Cr	0,02
MgO	0,62	0,67	NiO	0,006
CaO	37,50	46,11	Br	0,0051
Na ₂ O	0,68	0,62	C	28,6
K ₂ O	0,20	0,25	*методом РФА определено общее содержание Fe ₂ O ₃	
P ₂ O ₅	<0,03	0,02		
ППП(1 000°)	8,83	-		
CO ₂	33,31	-		
SO ₃	3,95	5,01		

Заключение. Проведённые исследования показали, что основным компонентом образца солеотложений с внутрискважинного оборудования (шламовой пробки) являются карбонаты. Используя данные химического количественного анализа, можно ориентировочно рассчитать содержание минералов: CaCO_3 – 61,98 %, MgCO_3 – 1,3 %, некоторое количество CO_2 может быть связано с Fe^{2+} – FeCO_3 , $\text{Mn} - \text{MnCO}_3$, $\text{Sr} - \text{SrCO}_3$; $\text{Zn} - \text{ZnCO}_3$; содержание CaSO_4 в гипсе 6,72 %. Возможно присутствие соединений оксида Fe^{3+} в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, незначительное количество NaCl (до 1 %).

Данные рентгенофазового анализа подтверждаются результатами определения содержаний химического состава: высокие содержания Ca и CO_2 , незначительные содержания примесей (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 , K_2O , TiO_2 , MnO).

Присутствие арагонита и кальцита показывает возможное разнообразие форм CaCO_3 . По литературным данным [14–16]: арагонит – нестабильная фаза карбоната Ca . Однако, несмотря на одинаковый химический состав, арагонит и кальцит имеют различные кристаллические решётки, поэтому и свойства минералов различаются. Арагонит образует призматические, столбчатые, таблитчатые, игольчатые и копьевидные кристаллы, в специфических термальных условиях формируется арагонитовый гороховый камень). Существует разновидность оолитового известняка – арагонит (CaCO_3), в которой оолитовые зёрна имеют одновременно радиально-лучистую и концентрически-скорлуповатую структуру. Порода состоит из горошин или эллипсоидов размером от микрометров до 15–25 мм, часто наблюдается волнистая слоистость (полосчатость). Оолиты образуются в воде (как в морях, так и в тёплых источниках) в ходе различных химических процессов, в том числе с участием живых организмов. Зёрна оолитов могут появляться при диагенезе и на других стадиях преобразования осадков при циркуляции в них растворов, обычно (но не всегда) растут вокруг ядра, которым может стать песчинка, обломок раковины и т. п. В состав оолитов может входить карбонат Ca , окислы Fe и Mn и других минералов.

Для решения технологических задач по удалению солеотложений с внутрискважинного оборудования необходимы дополнительные исследования по растворимости осадков и выбору реагентов.

1. Гумерова Г. Р. Анализ методов борьбы с образованием отложений неорганических солей в скважинах Республики Башкортостан // Аллея науки. 2011. № 4. С. 10–12.
2. Латыпов А. Р., Рагулин В. В., Волошин А. И. и др. Регулирование солеотложений в нефтяных и газоконденсатных скважинах ООО «РН-Пурнефтегаз» // Нефтяное хозяйство. 2007. № 11. С. 66–69.
3. Мендибаев А. М., Рагулин В. В. Солеотложения в системе добычи нефтесбора Узеньского месторождения // Нефтепромышленное дело. 2011. № 11. С. 39–42.
4. Шангараева Л. А. Методы предотвращения отложений солей в нефтяных скважинах // Инновации в науке. 2013. № 27. С. 163–167.
5. Ревенко А. Г. Физические и химические методы исследования горных пород и минералов в Аналитическом центре ИЗК СО РАН // Геодинамика и Тектонофизика. 2014. Т. 5(1). С. 101–114.
6. Джефферс П. Химические методы анализа горных пород. М.: Мир, 1973. 470 с.
7. Химический анализ горных пород и минералов / Под ред. Н. П. Попова, И. А. Столяровой. М.: Недра, 1974. 248 с.
8. Сизых Ю. И. Комплексная схема химического анализа горных пород и минералов. Отчёт. Иркутск: ИЗК СО АН СССР, 1985. 61 с.
9. Ухова Н. Н., Сизых Ю. И., Ревенко А. Г. Метрологическая оценка методики определения содержания щелочных элементов в образцах горных пород на атомно-абсорбционном спектрофотометре «SOLAAR M» // Тез. докл. Съезда аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности». М.: НСАХ РАН, 2010. С. 301–302.
10. Ухова Н. Н., Худоногова Е. В. Применение комплекса химических методов для исследования образцов гипсового камня // Новая наука: Современное состояние и пути развития. Стерлитамак: РИЦ АМИ. С. 16–20.
11. Американская рентгенометрическая картотека ASTM PDF*
12. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 867 с.
13. ОСТ 41-08-205-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение. М., 2004. 105 с.
14. Геологический словарь. Т. II, М–Я / Под ред. А. Н. Криштофовича М.: ВСЕГЕИ, 1960. 248 с.
15. Годовников А. А. Минералогия. М.: Недра, 1975. 519 с.
16. <https://ru.wikipedia.org/wiki/Арагонит>