РАЗДЕЛ V. МЕТОДЫ ПОИСКА, УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ, ГИДРОМИНЕРАЛЬНЫХ И УГЛЕВОДОРОДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЛОЖНОГО СТРОЕНИЯ

CHAPTER V. EXPLORATION METHODS, FORMATION CONDITIONS, AND EXPLOITATION OF COMPLEX-STRUCTURE GEOTHERMAL, HYDROMINERAL, AND HYDROCARBON FIELDS

УДК 553.98:556.814

Гидроминеральное сырье попутных вод нефтяных месторождений

М.С. Шипаева, С.А. Усманов, А.С. Федотова

Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, Россия
mariasipaeva@gmail.com

В ходе исследования проведено детальное изучение химического состава подземных вод девонских и каменноугольных отложений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции, проанализировано 587 проб воды из разных тектонических структур, среди которых 274 образца девонского возраста и 313 – каменноугольного: по ним изучен анионный и катионный состав, определено содержание микрокомпонентов, построены карты их распределения, проведена оценка потенциала извлечения ценных элементов: на погруженных участках (Серноводско-Абдуллинский авлакоген и Мелекесская впадина) и на СТС наблюдается повышенное содержание ценных компонентов, что связано с глубиной залегания пластовых вод и процессами геохимической метаморфизации рассолов. При оценке потенциала извлечения лития из рассолов учитывалось соотношение магния к литию, так как оно определяет выбор методов извлечения. Перспективным методом извлечения является применение сорбентов, селективных к ионам лития, с последующей десорбцией и концентрированием. Важным преимуществом использования попутно добываемых вод в качестве источника минерального сырья является низкая себестоимость продукта ввиду отсутствия затрат на добычу этих вод, поскольку они извлекаются на поверхность в процессе эксплуатации месторождений, и необходимость в строительстве дополнительных добывающих скважин или дорогостоящих горных разработок отсутствует.

Oilfield Produced Water as a Source of Valuable Mineral Resources

Maria S. Shipaeva, Sergey A. Usmanov, Anastasia S. Fedotova

Kazan Federal University, Kazan, Russia

A comprehensive hydrogeochemical study of formation waters from Devonian and Carboniferous reservoirs of the Volga–Ural petroleum province was conducted to assess their potential as a source of valuable elements. A total of 587 water samples from different tectonic zones were analyzed, including 274 Devonian and 313 Carboniferous samples. Major anion and cation compositions and trace-element concentrations were determined, spatial distribution maps were constructed, and the resource potential of the waters was evaluated. Elevated concentrations of valuable components were identified in structurally deeper areas, particularly within the Sernovodsko–Abdullinsky Aulacogen and the Melekess Depression, as well as in the North Tatar Arch. The observed enrichment is attributed to the greater burial depth of formation waters and the progressive hydrogeochemical evolution of highly mineralized brines. The magnesium-to-lithium ratio (Mg/Li) was considered in evaluating lithium recovery potential because it is a key parameter controlling the selection and efficiency of extraction technologies. Lithium-selective sorption followed by desorption and concentration is considered one of the most promising approaches for lithium recovery from these brines. The use of oilfield produced water as a source of valuable mineral resources offers an important economic advantage, as these fluids are already brought to the surface during routine field production. Consequently, no additional wells or capital-intensive mining operations are required solely to access the mineral-bearing fluids, potentially reducing the overall cost of valuable-element recovery.

Основная часть

Рассматриваемый регион тектонически разделен на 2 крупных поднятия – Северо-Татарский свод и Южно-Татарский свод, являющихся основными зонами скопления углеводородов. У Южно-Татарского свода выделяют 4 склона: юго-восточный склон является более погруженной структурой относительно сводовой части ЮТС – их разделяет прогиб. Отмечаются погруженные области – Мелекесская впадина и Серноводско-Абдуллинский авлакоген (рис. 1).

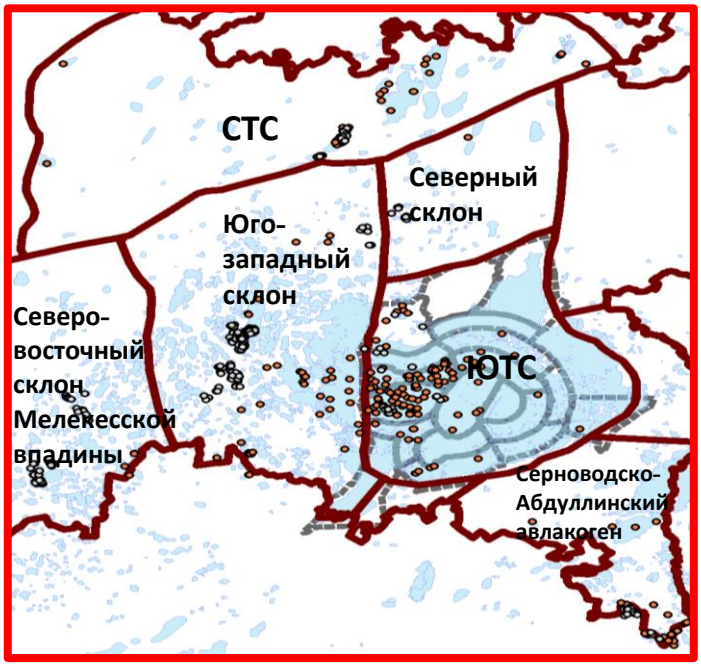


Рисунок 1 – Карта положения точек отбора проб (коричневый цвет – девонская ситема, серый – каменноугольная система)

Известно, что в рассолах региона содержатся высокие концентрации различных микрокомпонентов, включая литий, стронций, магний, марганец, рубидий и цезий. Несмотря на их значимость, детальный состав этих микрокомпонентов остается недостаточно изученным. Поэтому в данной работе проводится оценка их содержания в разных тектонических структурах на основе изучения 587 образцов пластовой воды, включая 274 образца, приуроченных к девонским отложениям, и 313 образцов с каменноугольных отложений.

Водоносные горизонты терригенного девона с глубиной залегания 1000–1200 метров, приурочены к песчано-алевролитовым пластам, разделенным глинистыми и глинисто-карбонатными водоупорами. Однако разделы между пластами не выдержаны, поэтому вся терригенная часть девона представляет собой единый гидрогеологический резервуар, в котором физико-химические свойства подземных вод схожи [1]. По своей приуроченности и происхождению подземные воды изучаемого региона представляют собой высококонцентрированные природные рассолы хлоридно-кальциевого типа, имеющие среднюю минерализацию 250 г/л, удельный вес 1.163–1.18 г/см^3.

Гидрогеохимические условия каменноугольных отложений с глубиной залегания от 600 до 800 метров многообразны. В отличие от пластовых вод девонских отложений для них характерно меньшее содержания кальция и магния и большее процентное содержание натрий-иона, наличие сульфатов. Анионный состав характеризуется преобладанием хлорид-иона.

Гидрогеохимические условия обеих систем типичны для зоны, характеризующейся весьма затруднённым водообменом. Согласно классификации В.А. Сулина, все образцы относятся к хлоридно-кальциевому типу, что указывает на глубинную природу происхождения воды.

По данным минерализации пластовых вод отмечается зональность: центральная часть ЮТС (Зона 4) и северная часть западного склона ЮТС (Зона 4.1) являются техногенно измененными: низкая минерализация пластовых вод (от 20 до 130 г/л) обусловлена закачкой сточных и пресных вод с начала разработки. Зона Северо-Татарского свода (Зона 3) и погруженных частей – авлакогена (Зона 2) и Мелекесской впадины (Зона 1), западного склона ЮТС – напротив, обладают природными характеристиками воды, свойственной девонскому объекту со средней минерализацией 250–270 г/л и могут быть рассмотрены как перспективные.

При оценке промышленных концентраций микроэлементов [2] для извлечения наиболее перспективным оказался стронций благодаря своему высокому содержанию, превышающему 500 ppm (ПДК) в основных тектонических структурах.

В результате анализа микрокомпонентного состава установлено наличие в изучаемых рассолах таких металлов, как литий, марганец, рубидий, стронций и цезий. Высокие концентрации лития в основном наблюдаются на сводах СТС (Зона 3), ЮТС (Зона 4) и в авлакогене (Зона 2), в то время как для Мелекесской впадины и юго-западного склона ЮТС характерны более низкие значения.

Среднее содержание лития в пластовых водах девонских отложений варьируется от 1.4 до 3.5 ppm в пределах тектонических элементов, при этом самые высокие концентрации были зафиксированы в образцах с Серноводско-Абдуллинского авлакогена и СТС (3.5 и 3.3 ppm соответственно). В каменноугольных водах медианная концентрация лития стабильно выше, чем в девонских. Наибольшая вариативность и максимальные концентрации наблюдаются в образцах каменноугольной системы Южно-Татарского свода, где содержание лития превышает 13 ppm.

Концентрация лития не увеличивается пропорционально ни концентрации магния, ни минерализации. Это может свидетельствовать о более интенсивном взаимодействии воды с горными породами, эволюции рассолов и возможном поступлении лития из терригенных минералов. Воды каменноугольного и девонского периодов образуют различные геохимические условия на момент отбора пробы, что связано с техногенным изменением рассолов девонской системы.

Извлечение лития, обусловленное его геохимическими свойствами как литофильного элемента с крупными ионами, родственного калию, рубидию и цезию, во многом зависит от соотношения магния и лития (Mg/Li) [3, 4]. Данное соотношение на рассматриваемом месторождении колеблется от 415 до 3960 (рис. 2). Следовательно, мембранные методы и концентрированное осаждение не подходят для извлечения лития. Перспективным решением является использование селективных сорбентов для ионов лития с последующей десорбцией и концентрацией или применение новых технологий [5, 6]. Наиболее перспективными объектами для извлечения лития и связанных с ним ценных элементов являются девонские отложения СТС, ЮТС и авлакоген, поскольку меньшие концентрации элемента в рассолах компенсируются большими объемами добываемой воды.

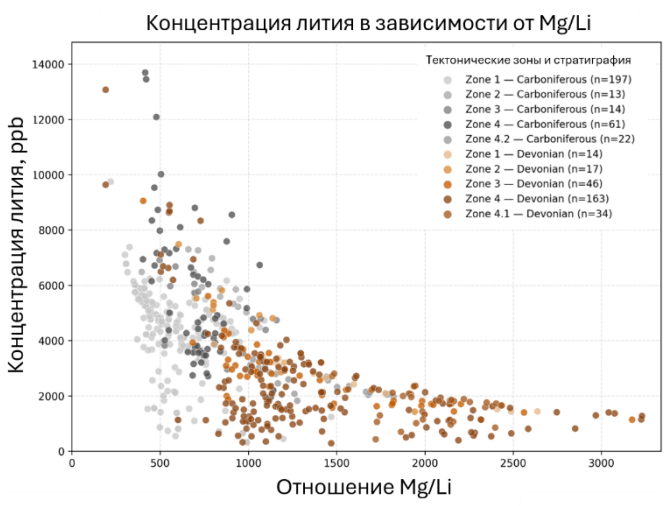


Рисунок 2 – Концентрация Li в зависимости от Mg/Li

Расчеты

Для оценки потенциальных объемов добычи полезного сырья производится расчет: используются данные по добыче воды каждой рассмотренной скважины в год и суммируются в соответствии с тектоническим элементом. Расчет производился по формуле:

$$Qi = Pi \cdot КИi, \quad (1)$$

где Qi – потенциальное количество извлечения каждого вида товарной продукции для каждого объекта, т/год для макроэлементов и кг/год для микроэлементов; Pi – годовое количество определяемых i-х компонентов, содержащихся в воде на каждом объекте, равное умножению дебита воды и средней концентрации компонента; КИi – коэффициент извлечения i-го промышленно ценного компонента (принимаем КИi = 1).

Общий объем воды, добываемой из выбранных скважин, составляет 849377 тонн в год. Исходя из концентрации данного элемента по каждой из зон, суммарная возможная добыча составляет 2.44 тонны в год (табл. 1). Наибольшее количество потенциально добываемых солей наблюдается на сводах – СТС в виду высокой минерализации и больших объемов добычи и ЮТС ввиду значительного количества изученных скважин. Кроме лития, по которому приводятся результаты расчетов, рассолы Южно-Татарского свода также обладают таким ценным сырьем как цезий (14 кг/год) и рубидий (603 кг/год). Рассолы Северо-Татарского свода в свою очередь позволяют потенциально добывать около 7.5 кг/год цезия и 347 кг рубидия. Среди получаемых продуктов – хлорид и оксид магния, хлорид натрия, карбонат лития, хлорид рубидия, карбонат стронция и другие.

Таблица 1. Расчет количества извлеченного лития из исследуемых рассолов

Зона	**Стратиграфическая приуроченность**	**Количество скважин**	**Добыча воды, т/год**	**Концентрация Li, ppb**	**Добыча Li, кг/год**
СТС	Девонские отложения	32	201227	2533.6	598.2
Серноводско-Абдуллинский авлакоген	Девонские отложения	21	123014	4526.1	535.3
ЮТС	Девонские отложения	76	302130	1784.8	447.4
Юго-западный склон ЮТС	Каменноугольные отложения	175	105451	4031.7	389.6
Северный склон ЮТС	Каменноугольные отложения	18	48678	2413.4	136.2
Серноводско-Абдуллинский авлакоген	Каменноугольные отложения	14	20006	6152.2	113.8
ЮТС	Каменноугольные отложения	22	18435	6996.0	105.3
Мелекесская впадина	Каменноугольные отложения	43	21646	4775.1	100.3
Юго-восточный склон ЮТС	Девонские отложения	23	8487	1465.6	12.2
СТС	Каменноугольные отложения	12	303	4891.0	1.5
	Суммарно	**436**	**849377**		**2439.8**

Выводы

Проанализирован состав пластовых рассолов различных тектонических структур с охватом около 1% скважин (с добычей воды около 0.85 млн тонн/год), задействованных в добыче углеводородов в изучаемом регионе. Все воды являются глубинными рассолами хлоркальциевого типа по классификации Сулина. В рассолах обнаружены микрокомпоненты, среди которых цезий, рубидий, стронций, литий и марганец. Перспективными зонами для извлечения лития отмечены СТС, ЮТС и Серноводско-Абдуллинский авлакоген. Рекомендуется продолжить изучение рассолов на обозначенных перспективных участках и разработать экономическое обоснование.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030)

Список литературы

1. *Абрамов В.Ю.* К геологическим характеристикам продуктивных пластов Западно-Лениногорской площади Ромашкинского месторождения / *В.Ю. Абрамов, А.С. Петров, П.Н. Власов* // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. 2015. № 2. С. 32–38.

2. Приказ Министерства природных ресурсов Российской Федерации от 02.01.2016 № 3-р (с изменениями от 19.04.2018) «Об утверждении методических рекомендаций по применению Классификации запасов и ресурсов нефти и горючих газов, утвержденных приказом Министерства природных ресурсов Российской Федерации от 01.11.2013 № 477».

3. *Лю Г.* Новые подходы к извлечению лития из рассолов соленых озер: обзор / *Г. Лю, Ч. Чжао, А. Гахреман* // Гидрометаллургия 187. 2019. С. 81–100.

4. *Викстрём Х.* Доступность лития и перспективы его будущего производства / *Х. Викстрём, С. Давидссон и М. Хук* // Прикладная энергетика. 110. 2013. С. 252–266.

5. *Сяньжун Л.* Извлечение лития из рассолов с высоким соотношением Mg/Li методом кристаллизации-осаждения / *Лай Сяньжун, Сюн Пан, Чжун Хуэй.* // Гидрометаллургия, Т.192. 2020. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.

6. *Ликорреспондинг Ч.* Селективное удаление магния из богатого литием рассола для очистки лития методом синергетической экстракции растворителем с использованием β-дикетонов и Цианекса 923 / *Ч. Ликорреспондинг, К. Биннеманс* // AIChE J. 2020.