

УДК 504.4.062.2

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТНОГО И МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ПОДЗЕМНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ ЧЕЧЕНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

© 2016 М.Ш. Минцаев¹, А.А. Атаева¹, Ф.И. Мачигова², Е.И. Тихомирова³¹ Чеченский государственный нефтяной технический университет имени академика
М.Д. Миллионщикова, г. Грозный² НИЦКП «Нанотехнологии и наноматериалы», г. Грозный³ Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

Статья поступила в редакцию 14.11.2016

Методом масс-спектрометрического анализа определен элементный и микроэлементный состав термальных вод Червленского месторождения Чеченской Республики. Установлено повышенное содержание лития, кремния и бора. Показано присутствие биогенных элементов в пределах нормы. Определены концентрации йода и марганца ниже среднестатистической нормы. Отмечено умеренное содержание натрия, практически полное отсутствие бериллия и кадмия. Содержание других тяжелых металлов было в пределах ПДК. Термальные воды этих скважин рекомендованы для использования в бальнеологических целях для наружного и внутреннего применения.

Ключевые слова: *геотермальные воды, микроэлементный состав, масс-спектрометрический анализ, бальнеологические цели, минералы*

Одной из актуальных проблем современной прикладной экологии является исследование и разработка геотермальных вод, а также контроль их качества при использовании в бальнеологических целях как необходимое условие обеспечения безопасности здоровья населения Чеченской Республики (ЧР) [1-2]. Геотермальные воды являются потенциально важным источником ценных минералов и металлов [3-4]. Эти жидкости нагреваются в естественном тепловом потоке недр земли. Высокотемпературные геотермальные воды, температура которых, как правило, превышает 120°C, используются для производства электроэнергии в то время как низкотемпературные воды используются непосредственно для подачи тепловой энергии в такие области хозяйства, как сельское хозяйство, аквакультура и отопление помещений. Длительный контакт геотермальных вод с окружающими их породами из верхних слоев силикатной коры приводит к растворению в них минералов и металлов горных пород. Высокая температура этих вод также способствует более активному накоплению в них всего спектра химических элементов [2, 4].

Территория ЧР является одним из наиболее перспективных районов России,

располагающим крупными ресурсами термальных вод в 14 месторождениях. Большое количество запасов геотермальных вод, высокие дебиты и температуры, низкая минерализация, невысокая коррозионная активность вод месторождений делают перспективным комплексное использование термальных вод ЧР. Использование данной энергии является экологически чистым процессом, а создание циркуляционных систем для поддержания пластового давления на месторождениях исключает сброс вод, тем самым сводя до минимума вред окружающей среде. Качество и свойства термальных вод Чеченской Республики позволяют использовать их комплексно: для выработки электроэнергии; теплоснабжения; извлечения полезных химических компонентов, в особенности кремния; в бальнеологии и т.д.

Общее количество эксплуатационных запасов термальных вод ЧР составляет по категориям: А – 7,97 тыс.м³/сут, В – 9,2 тыс.м³/сут, С₁ – 18,99 тыс.м³/сут, С₂ – 6,02 тыс.м³/сут. Наиболее активно до настоящего времени эксплуатировались Ханкальское и Червленское месторождения. Червленское месторождение расположено в 36 км северо-восточнее г. Грозного. В промышленной эксплуатации находится с 1974 г. Червленское месторождение в тектоническом отношении связано с брахиантиклинальной складкой. Район расположен в полосе развития палеоген-неогеновой складчатости Восточного Предкавказья. Древнейшими породами, выходящими на дневную поверхность, являются образования нижнемеловой системы.

Характерной и благоприятной для использования в народном хозяйстве особенностью

Минцаев Магомед Шавалович, доктор технических наук, профессор

Атаева Аминат Ахмедовна, кандидат биологических наук, доцент кафедры «Химическая технология нефти и газа». E-mail: ataeva_atina@mail.ru

Мачигова Фатима Имрановна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. E-mail: machigova@mail.ru

Тихомирова Елена Ивановна, доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой экологии. E-mail: tichomirova_ei@mail.ru

месторождений ЧР является их невысокая минерализация, в большинстве случаев не превышающая 2,0 г/л. Анализ современной экологической ситуации показывает, что эксплуатация геотермальных ресурсов неизбежно приводит к разгрузке воды, с применением термальных вод в бальнеологических целях, содержащей заметные концентрации микроэлементов [5]. С одной стороны, примесные добавки геотермальных вод, как правило, пагубно влияют на коррозионную устойчивость подводящих труб и канализации, приводя к их частым разрывам и к увеличению стоимости эксплуатации геотермального тепла [2-6], что зачастую делает любое дальнейшее использование горячей воды практически неосуществимым. С другой стороны, эти водные растворы могут быть обработаны с целью восстановления минералов и металлов. Важней-

шими потенциальными продуктами, добываемыми из геотермальных растворов, являются кремний, цинк, литий и другие металлы [7-9]. Восстановление полезных ископаемых и металлов из геотермальных растворов может рассматриваться как дополнительное производство при уже имеющихся электростанциях или как отдельное производство ценных дорогостоящих металлов. Для научного обоснования перспектив и технологий рационального природопользования термальных вод необходимо проведение детального анализа их элементного состава[10-11].

Цель работы: проведение комплексного химико-аналитического исследования элементного и микроэлементного состава термальных вод Червленского месторождения ЧР и обоснования их рационального использования.

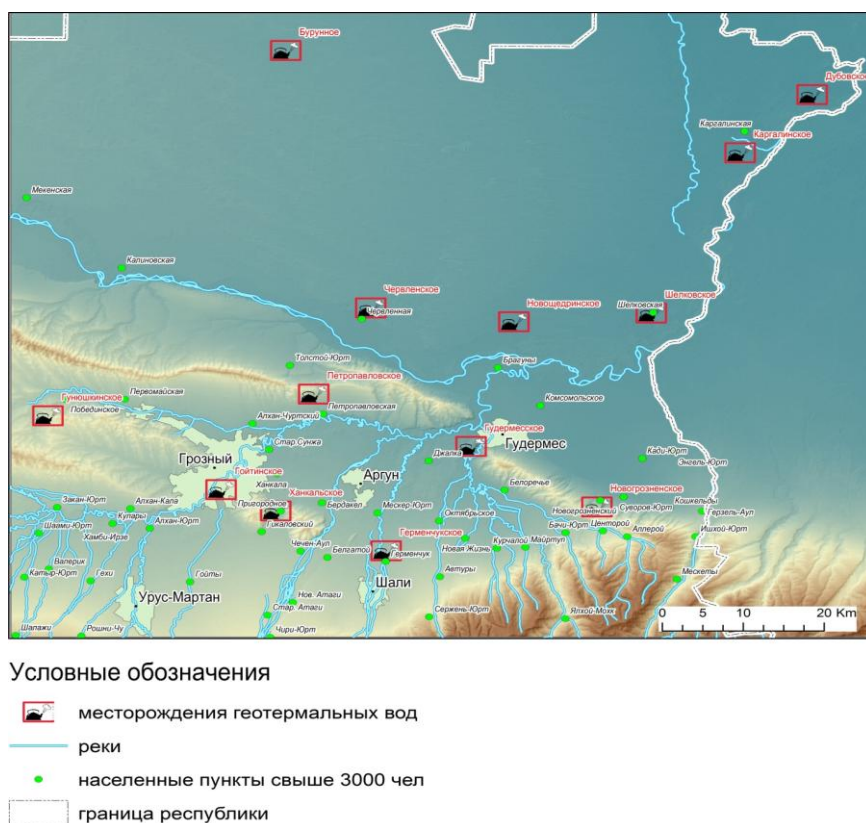


Рис. 1. Карта-схема исследуемых термальных источников

Материалы и методы. В качестве объекта исследований использовали воду из разных термальных источников Червленского месторождения (рис. 1). Отбор проб исследуемых термальных вод осуществляли согласно ГОСТ Р-51592-2000. Лабораторно-аналитические исследования проводили на базе НИЦКП «Нанотехнологии и наноматериалы» в период 2013-2015 гг. Сравнивали органолептические показатели: мутность, цветность, температуру, запах и обобщенные показатели: водородный показатель pH, минерализацию общую, присутствие фенолов. Определяли также показатели содержания неорганических и

органических веществ по общепринятым методам. Микроэлементный анализ воды проводили с помощью масс-спектрометрического исследования на масс-спектрометре Inductivity Coupled Plasma Mass Spectrometer с системой обработки данных VGPG ΣxCell [12]. Полученные данные использовали для составления минерального портрета источников. Статистическую обработку данных проводили по общепринятым методам [13] с применением программы STATISTICA 6.0. Статистические результаты считались достоверными при $p \leq 0,05$.

Полученные результаты и их обсуждение. Были проведены лабораторно-аналитические исследования проб воды из разных термальных источников ЧР (Червленское месторождение, скважины №№3 и 2т), результаты представлены в табл. 1. Минерализация скважин №2т и №3 Червленского месторождения – 2,77-6,15 г/л. По органолептическим показателям вода без цвета, без запаха, прозрачная с нефтяным привкусом. Вода этих скважин гидрокарбонатно-хлоридная натриевая, средне-минерализованная,

кремнистая высокотермальная со слабощелочной реакцией среды (рН 7,9). Вода содержит в терапевтически активной концентрации метакремневую кислоту (52 мг/л), что, с учетом высокой температуры, позволяет характеризовать ее как воду минеральную кремнистую термальную. По формуле Коновалова это можно выразить:

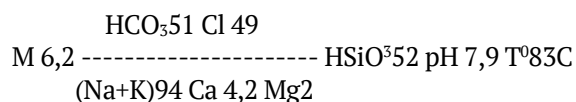


Таблица 1. Результаты лабораторно-аналитических исследований качества воды термальных источников Червленского месторождения ЧР

№ п/п	Наименование показателя	НТД на методы определения	№2 т	№3
обобщенные показатели				
5	водородный показатель РН	ПНДФ 14.1-2:3-4 121-97	7,9	7,7
6	общая минерализация, г/л	ГОСТ 181 64-72	2,77	6,15
7	фенолы, мг/л	ПНДФ 14.1: 2:4.182-02	-	<0,001
неорганические вещества				
8	аммиак и ионы аммония (сумма) мг/л	ГОСТ 4192-82	1,0	1,02
9	хлориды, мг/л	ГОСТ 4245-72	48,7	57,99
10	железо общее, мг/л	ГОСТ 13273-88	0,29	0,22
11	сульфаты, мг/л	ГОСТ 4389-72	2,64	3,0

Содержание микроэлементов невелико и не достигает норм, характеризующих их как биологически активные. Содержание органического вещества повышенное – 12,2 мг/л, в основном за счет гумусовой органики (9,0 мг/л). Фенолы и летучие кислоты жирного ряда не обнаружены. Нафтенновые кислоты (6,5 мг/л) и ароматические углеводороды (0,5 мг/л) содержатся в незначительных количествах. Состав растворенного газа сложный – азотно-углекисло-метановый (N₂ – 64,77%, CO₂ – 17,62%, CH₄ – 17,61%). По содержанию радия и урана вода скважины 2т к радиоактивным водам не относится.

Оценка запасов термальных вод ЧР проводилась в 1982 г., по данным бурения был составлен отчет [12]. Было отмечено, что запасы при эксплуатации скважин составляют при постоянной эксплуатации 3875-5675 м³/сут, при периодической эксплуатации 5526-9314 м³/сут (табл. 2). Если в пласт возвращать отработанную воду (ПДД), то, по мнению авторов, производительность водозабора может быть увеличена при непрерывной эксплуатации до 4776-8189 м³/сут, при периодической эксплуатации до 6251-11225 м³/сут.

Таблица 2. Сведения о скважинах Червленского месторождения

№ скважины	Глубина скважины, м	Дебит воды (м ³ /сут.) / рабочее давление (МПа)	Температура воды на устье, °С	Добыча термальных вод, м ³
№2т	3500	1350/032	81	356000
№3	3551	1400/0,4	83	421000

По данным лабораторно-аналитических исследований воды скважин №№ 2т и 3 рекомендованы для наружного (ванны, бассейны) и внутреннего применения (питьевое лечение, промывание желудка, кишечника, гинекологических орошений и т.п.) при охлаждении до 40°C. При тщательной очистке от механических

примесей данная вода может быть использована для налива в бутылки, как столовая и лечебная, при ее охлаждении и насыщении углекислым газом.

Большое количество запасов геотермальных вод, высокие дебиты и температуры, низкая минерализация, невысокая коррозионная активность

вод месторождений делают перспективным комплексное использование термальных вод ЧР. Использование данной энергии является экологически чистым процессом, а создание циркуляционных систем для поддержания пластового давления на месторождениях исключает сброс вод, тем самым сводя до минимума вред окружающей среде. Качество и свойства термальных вод ЧР позволяют использовать их комплексно: выработка электроэнергии; теплоснабжение; извлечение полезных химических компонентов, в особенности кремния; розлив как минерально-питьевых.

Нами были проведены дополнительно к традиционным лабораторно-аналитическим методам масс-спектрометрические исследования проб воды из разных термальных источников на масс-спектрометре Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer с системой обработки данных VGPG ΣхCell (12-13). Исследование термальных источников методом масс-спектрометрии с индуктивной плазмой позволило выявить присутствие в ней всех изотопов химических элементов и провести их сравнительный анализ (табл. 3). Отмечено высокое содержание в водах Червленского месторождения лития, кремния и бора, а также в достаточном количестве биогенных элементов, которые необходимы макроорганизму в составе жизненно важных ферментов и для участия в обменных процессах (калий, железо, медь и др.). Выявлено умеренное содержание натрия и практически полное отсутствие кадмия и опасного бериллия, что также характеризует эти воды с положительной стороны. Содержание ряда элементов от титана до селена, а также наличие в этих водах природных изотопов алюминия, кремния и фосфора, определено в пределах допустимых норм.

Полученные результаты позволили сделать заключение, что микроэлементный состав исследуемых термальных вод Червленского месторождения достаточно благоприятный. К недостаткам исследуемых термальных вод можно отнести относительно малую концентрацию йода и марганца (ниже среднестатистической нормы), обычную для минеральных источников.

Содержание кальция и магния традиционно для термальных вод. Проведенный анализ показал, что все анализируемые воды имеют в своем составе достаточное количество таких «элементов жесткости» как кальций и магний, причем соотношение этих элементов весьма благоприятное для Червленского месторождения (рис. 2). Содержание других более ТМ находится в приемлемом диапазоне и не выходит за рамки ПДК.

Таблица 3. Элементный и микроэлементный состав термальных вод Червленского месторождения (скважина №2т и 3) (данные масс-спектрометрического анализа)

Элементы	ПДК рх-в, 1мкг/л.	№ 2т	№ 3
литий	80-30	221,8	257,1
бериллий	0,3-0,2	0,04	0,16
бор	500-500	2741	2790
натрий	120000-200000	34790	>200000
магний	40000-50000	1362	2620
алюминий	40-200	0,5	0,7
кремний	1000-10000	7650	4625
фосфор	50-200	3,1	3,3
калий	50000-30000	15010	7812
кальций	180000-н	20130	3759
титан	60-100	3,1	3,1
ванадий	1-100	6,8	3,8
хром	50-500	14	3,9
марганец	10-100	31,8	2,65
железо	100-300	96,4	33,8
кобальт	10-100	0,48	0,44
никель	10-20	0,21	0,01
медь	1-1000	0,46	0,44
цинк	10-1000	0,5	0,23
германий	н-н	2,54	2,49
мышьяк	50-10	2,2	4,4
селен	2-10	3	5,3
стронций	400-7000	615	304
молибден	1,2-250	0,36	0,33
серебро	н-50	0,071*	0,029*
кадмий	5-1	0	0
барий	740-700	236,9	32,6
вольфрам	0,8-50	0,042*	0,025*
ртуть	0,01-0,5	0,119*	0,152*
таллий	н-0,1	0,004*	0
свинец	6-10	0,019*	0,004*
висмут	н-100	0,001*	0
уран	н-100	0,003*	0,006*
йод	200-125	0,48	1,5

Выводы: в наших исследованиях был определен элементный и микроэлементный состав воды из термальных источников Червленского месторождения ЧР. Выявлены особенности по составу изотопов химических элементов, определяющих специфику и качество вод. В целом, по микроэлементному и элементному составу эти источники вполне пригодны для бальнеологического использования, т.к. исследуемая вода соответствует основным требованиям современных ГОСТов (ГОСТ-13273-88. Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые). По микроэлементному и элементному составу термальные воды Червленского месторождения вполне пригодны не только для выработки электроэнергии; теплоснабжения и извлечения полезных химических компонентов, но и преимущественно, в бальнеологических целях.

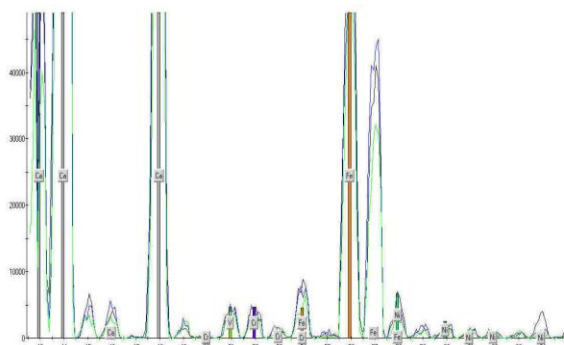


Рис. 2. Сравнительный состав изотопов химических элементов термальных вод Червленского месторождения

Работа выполнена в рамках Государственного Задания № 13.1738.2014/К «Геохимические исследования и разработка практических рекомендаций по геотермальным месторождениям Северного Кавказа для снижения агрессии при строительстве геотермальных станций».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Simmons, S.F. Gold in Magmatic Hydrothermal Solutions and the Rapid Formation of a Giant Ore Deposit / S.F. Simmons, K.L. Brown // Science. 2006. Vol. 314, № 5797. P. 288-291.
2. Bourcier, W.L. Recovery of Minerals and Metals from Geothermal Fluids / W.L. Bourcier, M. Lin, G. Nix // Report UCRL-CONF-215135, 2005.
3. Cakan, R.D. Hydrothermal carbon spheres containing silicon nanoparticles: synthesis and lithium storage performance / R.D. Cakan, M.-M. Titirici, M. Antonietti et al. // Chemical Communications. 2008. Issue 32, 2008. P. 3759-3761.
4. Rae, A.J. The Trace Metal Chemistry of Deep Geothermal Water, Palinpinon Geothermal Field, Negros Island, Philippines: Implications for Precious Metal Deposition in Epithermal Gold Deposits / A.J. Rae, D.R. Cooke, K.L. Brown // Society of Economic Geologists. 2011.
5. Potapov, V.V. Composition of corrosion products and solid deposits in the flow path of the Verkhne-mutnovsk geothermal power station / V.V. Potapov, V.M. Podverbnyi, V.A. Gorbach, V.V. Taskin // Thermal Engineering. 2007. V. 54 (8). P. 607-613.
6. Lopez, S. 40 years of Dogger aquifer management in Ile-de-France, Paris Basin, France / S. Lopez, V. Hamm, M. Le Brun et al. // Geothermics. 2010. V. 39. P. 339-356.
7. Hunt, J.D. Silica gel behavior under different EGS chemical and thermal conditions: an experimental study / J.D. Hunt, S.M. Ezzedine, W. Bourcier, S. Roberts // Report LLNL-CONF-523735, 2012.
8. Потапов, В.В. Извлечение коллоидного кремнезема из гидротермальных растворов мембранными методами / В.В. Потапов, В.Н. Зеленков, В.А. Горбач, В.Н. Капшур. – М.: РАЕН, 2006. 228 с.
9. Потапов, В.В. Кинетика поликонденсации ортокремниевой кислоты в гидротермальном растворе / В.В. Потапов, А.А. Сердан, В.Н. Капшур, В.А. Горбач // Журнал физической химии. 2007. Т. 81, №10. С. 1897-1901.
10. Ginley, D.S. Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability / D.S. Ginley, D. Cahen // Cambridge University Press, 2011. 800 p.
11. Potapov, V.V. Colloidal silica recovery from a hydrothermalhydrothermal heat-transfer medium by membrane filters / V.V. Potapov, Jr. Cerdan, A.A. Gorbach et al. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2007. V. 41 (5). P. 599-605.
12. Potapov, V.V. Polycondensation of orthosilicic acid in hydrothermal solutions at different temperatures, pH values, and ionic strengths / V.V. Potapov, A.A. Serdan, V.N. Kashpura et al. //Glass Physics and Chemistry. 2007. V. 33(1).P. 44-49.

COMPARATIVE ANALYSIS OF THERMAL WATERS ELEMENTS AND MICROELEMENTS COMPOSITION OF UNDERGROUND RESERVOIRS IN CHERCHEN REPUBLIC

© 2016 M.Sh. Mintsaeв¹, A.A. Ataeva¹, F.I. Machigova², E.I. Tikhomirova³

¹Chechen State Oil Technical University named after acad. M.D. Millionshchikov, Grozny

²Scientific Research Center "Nanotechnologies and Nanomaterials", Grozny

³Saratov State Technical University named after Gagarin Yu.A.

By the method of mass-spectrometric analysis it was determined elements and microelements composition of thermal waters in Chervlenskiy field of Chechen Republic. The increased content of lithium, silicon and pine forest is established. Presence of biogenic elements within norm is shown. Concentration of iodine and manganese below average norm are defined. Moderate content of sodium, practically the total absence of beryllium and cadmium is noted. Content of other heavy metals was within maximum allowable concentration. Thermal waters of these wells are recommended for use in the balneological purposes for external and internal application.

Key words: geothermal waters, microelement structure, mass-spectrometric analysis, balneological purposes, minerals

Magomed Mintsaeв, Doctor of Technical Sciences, Professor; Aminat Ataeva, Candidate of Biology, Associate Professor at the Department "Chemical Technology of Oil and Gas". E-mail: ataeva_amina@mail.ru; Fatima Machigova, Candidate of Chemistry, Senior Research Fellow. E-mail: machigova@mail.ru; Elena Tikhomirova, Doctor of Biology, Professor, Head of the Ecology Department. E-mail: tikhomirova_ei@mail.ru