

УДК 550.42:543.632.48:553.776(476.2)

Возможность прогнозной оценки содержания некоторых галогенид-ионов в рассолах Припятского прогиба по поликомпонентному составу

Л.А. БЕЛЯЕВА, А.А. ГРАПОВ

Исследовано содержание бром- и йод-ионов в рассолах Припятского прогиба, отобранных с различных глубин залегания. Установлены корреляционные зависимости между бром- и йод-ионами и компонентами высокоминерализованных рассолов. Определено, что содержание ионов брома находится в значимой прямой зависимости от минерализации; в высокой обратной зависимости от концентрации натрия и в прямой высокой зависимости от суммы содержания кальция и магния; прослеживается прямая высокая и значимая связи между бромом, йодом и содержанием хлорид-ионов, обратная значимая зависимости от сульфат-иона. Установленные корреляционные зависимости дают возможность прогнозной оценки содержания йода и брома в рассолах Припятского прогиба по поликомпонентному составу. Полученные результаты позволяют рекомендовать для выделения йода и брома минерализованные рассолы с низким содержанием натрия- и сульфат-ионов, и высоким содержанием суммы кальция и магния.

Ключевые слова: Припятский прогиб, рассолы, поликомпонентный состав, бром- и йод-ион, корреляционная зависимость, уравнение корреляции.

The content of bromine and iodine ions in the brines of the Pripyat trough, selected from various depths, was investigated. Correlation dependencies between bromine and iodine ions and components of highly mineralized brines are established. It was determined that the content of bromine ions is in significant direct dependence on mineralization; in a high inverse dependence on the concentration of sodium and in a direct high dependence on the sum of the content of calcium and magnesium; there is a direct high and significant relationship between bromine, iodine and the content of chloride ions, an inverse significant dependence on the sulfate ion. The established correlation dependences make it possible to predictively estimate the iodine and bromine content in brines of the Pripyat trough by the multicomponent composition. The results obtained make it possible to recommend mineralized brines with a low content of sodium and sulfate ions and a high content of the sum of calcium and magnesium for the separation of iodine and bromine.

Keywords: Pripyat trough, brines, multicomponent composition, bromine- and iodine-ion, correlation dependence, correlation equation.

Введение. В настоящее время, исходя из разнообразия видов йодобромного сырья, которым располагают многие страны, необходимо рассмотреть особенности белорусского йодобромного сырья, которые в значительной степени определяют перспективы его использования. Целевыми компонентами гидроминералогического сырья (в частности, высокоминерализованных рассолов) могут являться бром и йод.

Развитие науки и техники поставило йод и бром в ряд наиболее важнейших элементов для медицины, фото- и кинопромышленности, некоторых областей энергетики, металлургии и повлекло за собой обширные их исследования в области геологии и геохимии. Наиболее значимыми содержания брома и йода в подземных водах приурочены, как правило, к нефтегазовым провинциям. В условиях Гомельской области таковой является территория Припятского прогиба.

Припятский прогиб – крупный нефтегазовый и рассолоносный бассейн в пределах Восточно-Европейской платформы. Нефтегазовый артезианский бассейн связан с одноимённой тектонической впадиной, выраженной глубоким погружением кристаллического фундамента [1].

Особое внимание исследователей уделяется анализу геолого-гидрохимических условий районов современного распространения йодо-бромных вод, изучению их химического состава и геохимии вмещающих пород, что позволяет вплотную подойти к решению вопроса

формирования и установления закономерностей в распространении месторождений этого вида полезных ископаемых.

На территории Беларуси основной уклон в развитие йодобромного производства приходится на освоение и разработку такого гидроминералогического сырья, как рассолы Припятского прогиба, относящиеся к хлоридно-натриево-кальциевому типу [2].

Цель работы заключалась в изучении особенностей накопления йода и брома, а также возможностей прогнозирования содержания данных галогенид-ионов в рассолах Припятского прогиба по их поликомпонентному составу.

Высокие концентрации брома и относительно высокие концентрации йода, по сравнению с поликомпонентным составом, указывают на наличие некоторых корреляционных зависимостей, что позволяет прогнозировать содержание данных галогенид-ионов в рассолах Гомельской области.

Объект исследования образцы концентрированных поликомпонентных рассолов Припятского прогиба, отобранные с разной глубины залегания и отличающиеся по величине общей минерализации. Кислотность среды (рН природных рассолов) колеблется от 3,2 до 8,0. Макрокомпонентный химический состав характеризуется преобладанием в анионной части хлорид- и сульфат-ионов, в катионной – калия, натрия, кальция и магния [3].

Предметом исследования является установление корреляционных зависимостей между содержанием галогенид-ионами и поликомпонентным составом высокоминерализованных рассолов.

Методы исследования изучение рассолов проводилось стандартными методами [4].

Результаты математически обработаны в программе Statistica 10.

Определение йода и брома является аналитически сложной задачей, поэтому целесообразно найти взаимосвязь концентрации брома с другим компонентом рассола, определить который достаточно просто. Данную взаимосвязь отражает коэффициент корреляции (r).

Корреляционная связь – это согласованное изменение двух признаков, отражающих тот факт, что изменчивость одного признака находится в соответствии с изменчивостью другого.

Данный коэффициент характеризует величину, отражающую степень взаимосвязи двух переменных между собой. Он может варьировать в пределах от -1 до +1. Если коэффициент корреляции равен 0, то это говорит об отсутствии корреляционных связей между переменными.

Установлено, что корреляционная связь от 0,901 до 0,999 – очень высокая, от 0,701 до 0,900 – высокая, от 0,501 до 0,700 – значительная, от 0,301 до 0,500 – слабая, от 0 до 0,300 – отсутствует.

Статистическую значимость определяли по парному t-критерию Стьюдента для независимых выборок, пороговый уровень статистической значимости принимался при значении критерия $p \leq 0,05$.

Результаты исследований и их обсуждение. В ходе исследования проанализированы образцы природных рассолов Припятского прогиба, отобранных с различных участков изучаемого региона. Полученные данные по поликомпонентному составу некоторых рассолов Припятского прогиба приведены в таблице.

Таблица – Полнокомпонентный состав некоторых рассолов Припятского погтя (в мг/л) $n = 3, p = 0,95$

№	Скважина	Минерализация	Полнокомпонентный состав природных рассолов									
			Катионный состав					Анионный состав				
			Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Г ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	
1	Старобинская, 1	352,574	460,0 ±12,28	780,0 ±63,2	2840,0 ±52,3	32,0 ±1,2	4,0 ±0,2	117,6 ±15,6	91960,0 ±125,3	50,0 ±2,8		
2	Петриковская, 5	355,336	427,0 ±13,74	460,0 ±21,1	21386,0 ±125,3	26,5 ±0,2	4,2 ±0,1	93,2 ±10,2	187200 ±175,3	170,8 ±3,7		
3	Глусская, 1	227,194	2142,1 ±123,3	2194,9 ±19,64	11063,2 ±112,7	10,0 ±0,6	10,66 ±1,2	514,8 ±24,5	192821,0 ±521,4	85,4 ±4,2		
4	Копаткевичская, 3	339,570	2924,0 ±85,8	1648,9 ±17,6	5894,6 ±89,9	26,1 ±1,4	68,4 ±2,6	2215 ±89,4	193015,3 ±245,3	63,7 ±5,8		
5	Решская, 12	346,216	1145,5 ±45,6	715,9 ±35,6	17709,0 ±102,5	15,4 ±1,7	32,8 ±4,3	614,2 ±96,4	199507,7 ±145,2	183,1 ±12,4		
6	Решская, 19	355,568	2924,0 ±48,9	5169,7 ±120,2	20886,0 ±431,2	1,4 ±0,2	10,8 ±1,7	1797,4 ±65,7	202691,5 ±231,2	219,7 ±14,5		
7	Решская, 18	390,013	3316,8 ±95,9	4499,2 ±28,4	32080,0 ±215,3	70,4 ±0,4	62,7 ±6,4	1758,0 ±63,8	206185,0 ±245,3	219,6 ±13,4		
8	Осташковичская, 2	338,838	3349,2 ±89,2	8937,6 ±45,8	58947,0 ±87,4	276,8 ±12,3	108,5 ±10,4	58,8 ±12,4	241175,2 ±125,3	488,0 ±18,9		
9	Осташковичская, 3	355,634	6893,2 ±84,7	8226,2 ±76,6	58245,2 ±119,3	849,6 ±24,1	75,5 ±4,5	2714,1 ±84,7	239556,4 ±127,5	627,8 ±16,4		
10	Первомайская, 2	327,065	628,0 ±45,5	958,0 ±75,4	9626,0 ±123,3	5,0 ±0,7	84,8 ±2,6	314,4 ±31,4	18120,0 ±21,5	122,0 ±12,1		

Зависимость содержания бром- и йод-ионов от общей минерализации

Рассолы Припятского прогиба, отобранные с разной глубины залегания, значительно отличаются по величине общей минерализации. Она изменяется от 158,16 до 387,7 г/л.

Наиболее значимая концентрация йода в анализируемых рассолах 108,5 мг/л соответствует степени минерализации 351,662 г/л; брома – 2714,1 мг/л при минерализации 387,7 г/л соответственно.

Исходя из полученных данных, прослеживается зависимость от содержания ионов брома, йода и общей минерализации.

Для установления достоверности данных была построена корреляционная зависимость содержания ионов брома, йода и общей минерализации, представленная на рисунке 1.

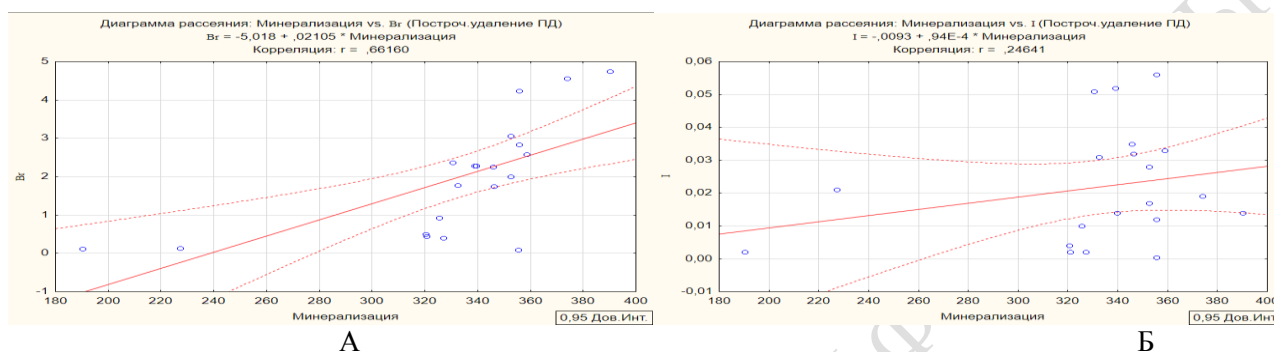


Рисунок 1 – Корреляционная зависимость между бром- (А) и йод-ионом (Б) и общей минерализацией

Рассчитанный коэффициент корреляции зависимости бром-иона от общей минерализации составил 0,66, что указывает на прямую значительную связь. Следовательно, с ростом общей минерализации повышается и концентрация бром-ионов.

Так как коэффициент корреляции для бром-иона значительный, следовательно, для него можно вывести уравнение корреляции, которое имеет следующий вид:

$$X = -5,018 + 0,02105 * y.$$

Коэффициент корреляции зависимости йод-иона от общей минерализации составил 0,24, что указывает на отсутствие зависимости между содержанием йод-ионом и общей минерализации и выводить уравнение корреляции не имеет смысла.

Зависимость содержания бром- и йод-ионов от катиона натрия

Полученные данные указывают на зависимость содержания ионов брома, йода и катиона натрия. Для установления достоверности данных построена корреляционная зависимость содержания ионов брома, йода и катиона натрия, представленная на рисунке 2.

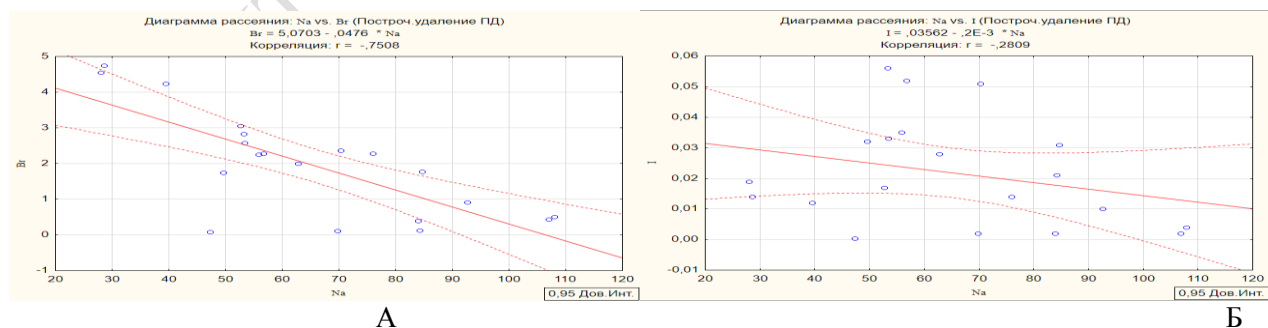


Рисунок 2 – Корреляционная зависимость между бром- (А) и йод-ионом (Б) и катионом натрия

Коэффициент корреляции для бром-иона и натрия составил -0,75. Полученный коэффициент указывает на наличие обратной высокой зависимости бром-иона от катиона натрия, следовательно, при увеличении ионов натрия концентрация бром-иона уменьшается. Коэффициент корреляции является значительным, что позволяет вывести уравнение корреляции для бром-иона и катиона натрия:

$$X = 5,0703 - 0,0476 * y.$$

Коэффициент корреляции для йод-иона и катиона натрия составил $-0,28$. Данный коэффициент незначительный, следовательно, зависимости между содержанием йод-иона и натрия не прослеживается.

Зависимость содержания бром- и йод-ионов от суммы кальция и магния

Количественный анализ компонентов природных рассолов указывает на определенную зависимость между содержанием ионов брома, йода и суммы кальция и магния. Для подтверждения достоверности полученных данных построена корреляционная зависимость содержания между изучаемыми галогенид-ионами и суммы кальция и магния, представленная на рисунке 3, 4.

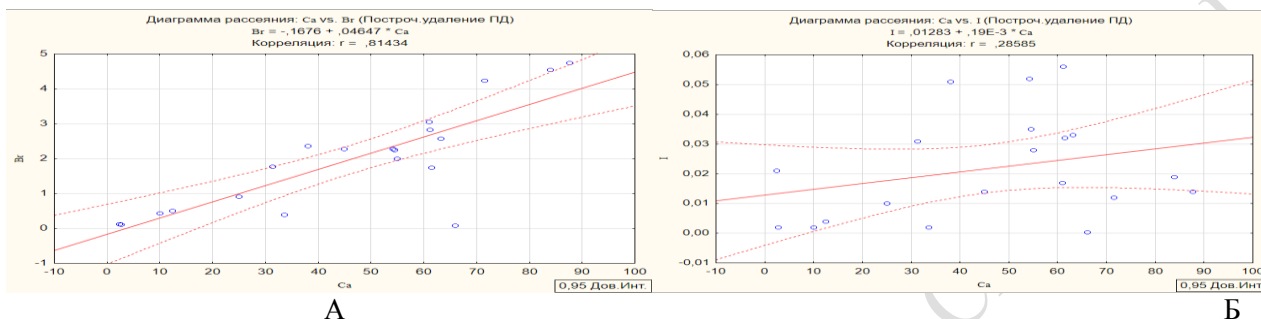


Рисунок 3 – Корреляционная зависимость между бром- (А) и йод-ионом (Б) и катионом кальция

Коэффициент корреляции между бромом и ионом кальция составил $0,81$, что говорит о прямой высокой зависимости концентрации бром-иона от катиона кальция. Так как коэффициент корреляции значительный, выведение уравнения корреляции имеет смысл. Уравнение корреляции выглядит следующим образом:

$$X = -0,1676 + 0,04647 * y.$$

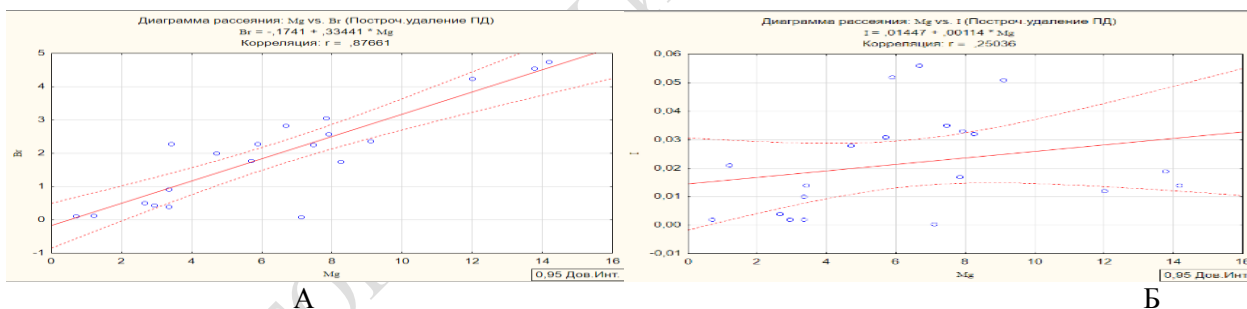


Рисунок 4 – Корреляционная зависимость между бром- (А) и йод-ионом (Б) и катионом магния

Коэффициент корреляции между бром-ионом и катионом магния – $0,87$ доказывает прямую высокую связь, следовательно, можно вывести уравнение корреляции. Уравнение корреляции имеет вид:

$$X = -0,1741 + 0,33441 * y.$$

Коэффициент корреляции между йод-ионом и катионом магния составил $0,25$. Это указывает на отсутствие связи, следовательно, выводить уравнение корреляции не требуется.

Зависимость содержания бром- и йод-ионов от хлорид-аниона

Исходя из полученных данных, прослеживается некоторая зависимость между содержанием ионов брома, йода и хлорид-аниона. Для установления достоверности данных была построена корреляционная зависимость содержания ионов брома, йода и хлорид-аниона, представленная на рисунке 5.

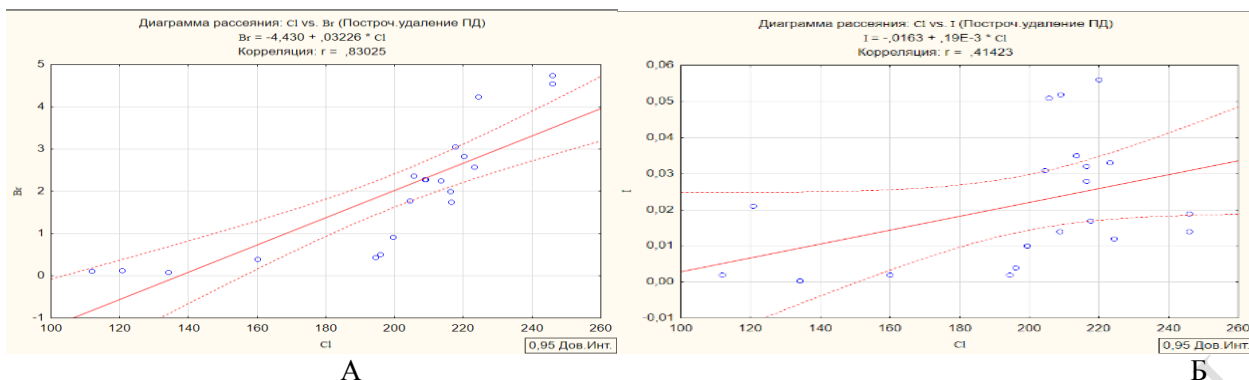


Рисунок 5 – Корреляционная зависимость между бром- (А) и йод-ионом (Б) и хлорид-анионом

Коэффициент корреляции между бром-ионов и хлорид-анионом составил 0,83. Значение коэффициента корреляции указывает на наличие прямой высокой связи, следовательно, выведено уравнение корреляции. Уравнение корреляции выглядит следующим образом:

$$X = -4,430 + 0,03226 * y.$$

Коэффициент корреляции между йод-ионом и хлорид-анионом составил 0,41. Данный коэффициент указывает на наличие слабой прямой корреляции, следовательно, выведено уравнение корреляции:

$$X = -0,0163 + 0,19000 * y.$$

Заключение. Рассолы Припятского прогиба относятся к природным рассолам хлоридно-натриево-кальциевого типа. В поликомпонентном составе рассолов преобладают: в катионной части – натрий-, кальций- и магний-ионы, в анионной – хлорид-, сульфат-ионы.

Концентрация ионов брома колеблется в пределах 57,1–2714,1 мг/л, йода – 0,4–108,5 мг/л.

В ходе исследования корреляционных зависимостей можно сделать следующие выводы:

1. Содержание ионов брома находится в прямой значимой зависимости от минерализации (коэффициент корреляции составил 0,66), от содержания кальция и магния ($r = 0,81$ и $0,87$, соответственно), от концентрации хлорид-ионов ($r = 0,83$); в высокой обратной зависимости от катиона натрия ($r = -0,75$).
2. Содержание ионов йода находится в прямой значимой зависимости от хлорид-ионов (коэффициент корреляции равен 0,41).

Установленные корреляционные зависимости дают возможность прогнозной оценки содержания йода и брома в рассолах Припятского прогиба по поликомпонентному составу.

Литература

1. Гледко, Ю.А. Гидрогеология / Ю.А. Гледко. – Мн. : Изд-во «Вышэйшая школа», 2012. – 446 с.
2. Беляева, Л.А. Зависимость содержания йода и брома от анионного и катионного состава рассолов Припятского прогиба республики Беларусь / Л.А. Беляева, А.А. Грапов // *Фундаментальные и прикладные исследования в современной химии* : сб. научн. ст. Международной научно-практич. конф. – Нежин, 2019. – С. 11–14.
3. Беляева, Л.А. Особенности формирования и химический состав природных вод девонских отложений Республики Беларусь / Л.А. Беляева, А.А. Грапов // *Актуальные научные исследования в современном мире* : сб. научн. ст. Международной научно-практич. интернет-конференции. – 2018. – Вып. 10 (42), ч. 2. – С. 27–33.
4. Резников, С.П. Методы анализа природных вод / С.П. Резников. – Мн. : Наука, 1979. – 460 с.