Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова т. LXI, вып. 2, 1971 г.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРОБОВАНИЯ СКВАЖИН НА НИКЕЛЬ

О. Ф. Путиков, С. Г Поспелов

Одной из важных задач каротажа скважин в рудных районах является выделение рудных интервалов и определение содержания металла в руде. На сульфидных медно-никелевых месторождениях Печенгского района комплексом геофизических методов сейчас уверенно выделяются лишь зоны сульфидной минерализации, к которым приурочены руды. Прямых методов для установления наличия никелевого оруденения в этих зонах и определения мощностей интервалов и содержаний никеля пока нет.* Для решения этих задач разрабатываются ядерные и электрохимические методы, которые, однако, в практику пока не внедрены, так как, во-первых, при достигнутом уровне являются лишь качественными, выделяющими богатые руды и, во-вторых, требуют весьма сложного оборудования и аппаратуры.

Для решения задачи о наличии или отсутствии руды никеля в зонах сульфидного оруденения, выделенных принятым комплексом методов каротажа, можно найти более простые способы. Так, в ЛГИ начата разработка метода исследования пластов никелевых руд в скважинах полярографическими измерениями концентрации никеля в скважинной жидкости. Метод относится к физико-химическим методам каротажа и, в принципе, может применяться для оценки содержаний не только никеля, но и других элементов.

В статье отражен лишь первый этап исследований, задачей которого было выяснить возможности и условия получения измеримых на полярографе концентраций никеля в жидкости в лабораторных условиях и в скважине. В соответствии с этим были изучены: 1) растворимость соединений никеля, содержащихся в образцах руд Печенгского района; 2) возможность определения концентрации никеля полярографическим методом в полученных растворах; 3) распределение концентрации никеля в скважинной жидкости на одной из скважин Печенгского района.

При изучении растворимости соединений никеля образцы помещались в обычную водопроводную воду и в воду с добавками некоторых растворителей. Затем определялась концентрация никеля в растворе. Образец (обычно в виде кубика $3 \times 3 \times 3$ *см*) заливался растворителем объемом

* Арцыбашев В. А., Иванюкович Г А., Поспелов С. Г Результаты применения алгоритма распознавания образов для интерпретации каротажа на рудных месторождениях. В сб. «Применение математических методов в геологии». Матер. научн. конф. Изд-во Наука Каз.ССР, 1968.

около 200 *мл*. Если температура постоянная, то при неизменных геометрических условиях средняя концентрация никеля в растворе зависит как от растворимости его соединения, так и от времени действия растворителя. Для выяснения роли времени выдержки образца в растворителе проводились приближенные теоретические расчеты и экспериментальные наблюдения.

Если расстояние между стенкой сосуда и обращенной к ней плоской гранью образца много меньше поперечных размеров этой грани, можно считать, что растворитель находится между двумя бесконечными параллельными плоскостями, соответствующими грани образца и стенке сосуда. В этом случае распределение концентрации в растворе будет подчиняться одномерному уравнению диффузии

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{1}{D}\frac{DC}{\partial \tau} = 0, \tag{1}$$

где C — концентрация растворенного вещества; x — расстояние от границы сосуда; τ — время; D — коэффициент диффузии вещества.

На контакте жидкости с образцом концентрацию можно считать постоянной и равной концентрации насыщения C_0

$$C\big|_{x=l} = C_0, \tag{2}$$

где l — среднее расстояние между поверхностью сосуда и плоскостью образца.

Так как через стенку сосуда поток растворенного вещества не проникает, то

$$\frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=0} = 0. \tag{3}$$

По условиям эксперимента концентрацию в начальный момент можно считать нулевой

$$C\big|_{\tau=0} = 0. \tag{4}$$

Решение уравнения (1) при условиях (2), (3) и (4) имеется в теории теплопроводности *

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{\cos \mu_k \frac{x}{l}}{\mu_k} e^{-\mu_k^2 \frac{D\tau}{l^2}} \tag{5}$$

где $\mu_k = (2k-1)\frac{\pi}{2}$.

Используя формулу (5), можно получить выражение для средней концентрации в объеме жидкости

$$C_{ср} = \frac{1}{l}\int_0^l C dx.$$

После интегрирования получим

$$\frac{C_0 - C_{ср}}{C_0} = 2\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_k^2} e^{-\mu_k^2 \frac{D\tau}{l^2}} \tag{6}$$

Лыков А. В. Теория теплопроводности ГИТТЛ, 1952.

Для оценки времени установления процесса ($\tau \quad \infty$) можно ограничиться первым членом выражения (6)

$$\frac{C_0 - C_{ср}}{C_0} \approx \frac{8}{\pi^2} e^{-\left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \frac{D\tau}{l^2}} \tag{7}$$

Если в жидкость добавлен растворитель, можно предположить, что растворяющееся вещество поступает в раствор только при взаимодействии растворителя с образцом. Количество поступившего в раствор вещества в единицу времени с единицы поверхности образца пропорционально концентрации растворителя (закон действующих масс)

$$\left.\frac{\partial C}{\partial x}\right|_x = HC_1 \tag{8}$$

где C_1 — концентрация растворителя; H — постоянная, зависящая от температуры и химических свойств веществ.

Концентрация C_1 подчиняется уравнению (1) и граничному условию

$$\left.\frac{\partial C_1}{\partial x}\right|_x = H_1 C_1 \Big|_x \tag{9}$$

где H_1 — постоянная, аналогичная H

Если коэффициенты диффузии веществ принять равными, то при начальных условиях $C|_{\tau=0} = 0$, $C_1|_{\tau=0} = C_1^0$, граничных условиях (8), (9) и

$$\left.\frac{\partial C}{\partial x}\right|_{x=0} = 0, \quad \left.\frac{\partial C_1}{\partial x}\right|_{x\ 0} = 0$$

выражение для концентрации C_1 будет иметь вид

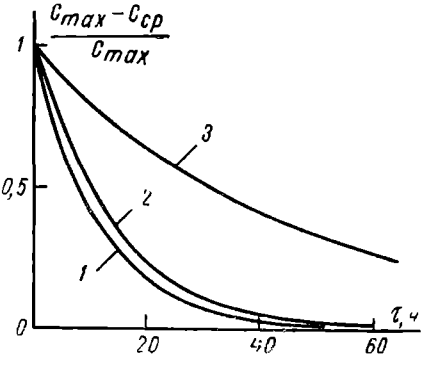


Рис. 1. Изменение концентрации растворенного вещества во времени, $D = 1\ 10^{-5}$ *см²/сек*:

— $H_1 = \infty$, $l = 1$ *см*; 2 — $H_1 = 10$ *см*$^{-1}$, $l = 1$ *см*; 3 — $H_1 =$ $l = 2$ *см*

$$\frac{C_1}{C_1^0} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \mu_n \frac{x}{l} e^{-\frac{D\tau}{l^2}} \tag{10}$$

где $A_n = \dfrac{2 \sin \mu_n}{\mu_n \quad \sin \mu_n \cos \mu_n}$; μ_n — корни уравнения,

$$\operatorname{ctg} \mu = \frac{\mu}{H_1 l} \tag{11}$$

Подставляя выражение (10) для концентрации C_1 в условие (8) и решая задачу определения C методом операционного исчисления, найдем

$$C = HC_1^0 \sqrt{D} \sum_{n=1}^{\infty} B_n \left[\frac{\sqrt{D}}{l a_n} - \frac{\cos x \sqrt{\frac{a_n}{D}}}{\sqrt{a_n} \sin l \sqrt{\frac{a_n}{D}}} e^{-a_n \tau} \right.$$

$$\left. + 2 \frac{\sqrt{D}}{l} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos \frac{x}{l} \alpha_k}{\left(a_n - \frac{D}{l^2} \alpha_n^2\right) \cos \alpha_k} e^{-\alpha_k^2 \frac{D\tau}{l^2}} \right], \tag{12}$$

где $\alpha_k = \pi k$; $B_n = A_n \cos \mu_n$; $a_n = \frac{\mu_n^2 D}{l^2}$

Выполняя осреднение концентрации по x и используя только первый член в разложении (12) по n, получим при $\tau \to \infty$

$$\frac{C_{max} - C_{ср}}{C_{max}} \approx e^{-\mu_1^2 \frac{D\tau}{l^2}} \tag{13}$$

где $C_{max} = HC_1^0 B_1 \frac{l}{\mu_1^2}$.

Как видно из уравнения (11), $\mu_1 < \frac{\pi}{2}$ и лишь $\lim \mu_1 \Big|_{H_1 \to \infty} = \frac{\pi}{2}$

Следовательно, сравнивая выражения (7) и (13), можно заключить, что наличие растворителя замедляет установление максимальной концентрации растворенного вещества. Это подтверждается графиками (рис. 1), из которых видно, что при расстоянии между гранью образца и стенкой сосуда 1 — 1,5 *см* насыщение с погрешностью около 10% наступает через двое-трое суток. Экспериментальные наблюдения роста средней концентрации со временем (рис. 2) дают такое же время выдержки образца в растворе.

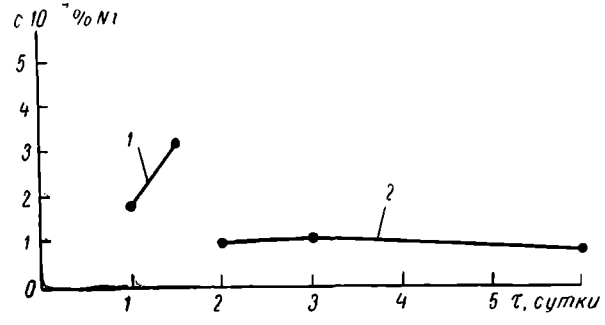


Рис. 2. Зависимость концентрации Ni в растворе от времени вытяжки: *1*, *2* — номера образцов

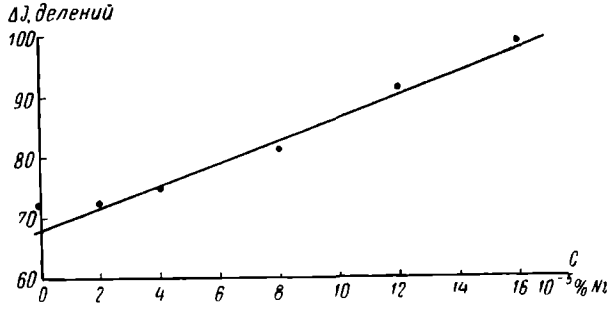


Рис. 3. График эталонировки полярографа LP-60 № 1408 на Ni

На основании этого для выбранных условий измерения концентрация определялась спустя двое-трое суток после помещения образца в жидкость.

Для определения содержания никеля в растворе был выбран полярографический метод, так как он обладает достаточной чувствительностью и в перспективе может быть использован для определения содержания никеля без отбора проб на расстоянии (в скважине). Была проведена градуировка использованного при анализах полярографа LP-60 № 408 чехословацкого производства с ртутно-капельным катодом. При использованном полярографическом «фоне» состава: NH_4Cl — 100 *г*, Na_2SO_4 — 100 *г*, NH_4OH — 150 *мл*, 1%-ный раствор желатины — 50 *мл* на литр раствора минимальная определяемая концентрация (порог чувствительности) составляет около 2 — 4 — 10^{-5}% (рис. 3), если высота полярографической волны ΔJ соответствует изменению напряжения от 1,05 до 1,50 *в*.

При измерении концентрации никеля в водных вытяжках из образцов обнаружено совершенно различное поведение образцов окисленных и неокисленных руд, так как никель при этом находится, соответственно, в сульфатных и сульфидных соединениях. Если концентрация никеля в вы-

тяжках из окисленных руд колебалась в пределах 2—21 10^{-4}%, то для неокисленных руд она составляла 0 — 1 10^{-4}% (рис. 4). Всего изучено 6 образцов окисленных и 9 неокисленных руд. Так как для Печенгского района характерны неокисленные руды, а во многих случаях концентрация никеля в водных вытяжках из них оказалась ниже порога чувствительности метода, были опробованы некоторые способы повышения растворимости никеля, содержащегося в таких рудах.

В качестве растворителей использовались серная кислота концентрацией 50 *г/л* и сложный раствор, употребляемый как «фон» при проведении полярографии на никель. Как видно из рис. 4, добавка серной кислоты уже в количестве 0,1 — 0,2% увеличивает концентрации никеля в растворе даже для неокисленных руд до значений, много превышающих порог чувствительности прибора. Эффект такого же порядка дает прибавка «фона» к воде в соотношении 1 1. Заметных концентраций меди как в водных вытяжках, так и при добавлении указанных растворителей в опытах не отмечено.

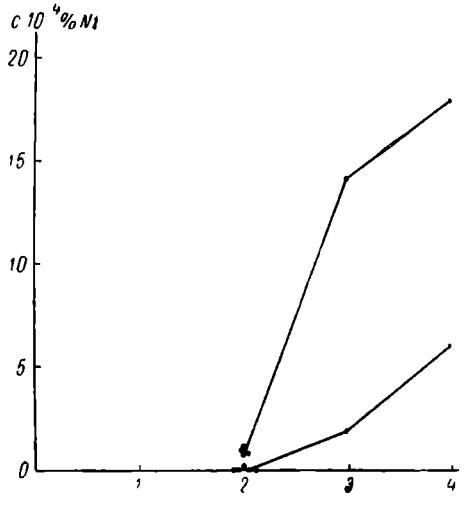


Рис. 4. Зависимость растворимости Ni от типа руд и растворителя:

1 — окисленные руды + H_2O; *2* — неокисленные руды + H_2O; *3* — неокисленные руды + H_2O + 0,1 — 0,2% H_2SO_4; *4* — неокисленные руды + H_2O + «фон»

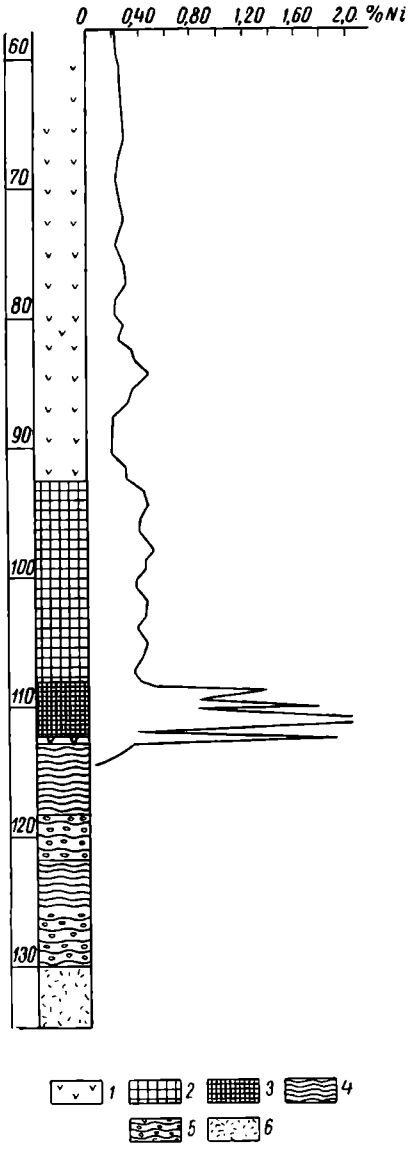


Рис. 5. Геологический разрез по скважине с результатами химанализа на Ni:

1 — перидотиты; *2* — бедные руды; *3* — богатые руды; *4* — филлиты; *5* — туфы; *6* — диабазы

Результаты, полученные при лабораторных исследованиях на образцах сульфидных медно-никелевых руд, проверены на одной из скважин Печенгского рудного района. Геологический разрез скважины представлен серпентизированными перидотитами, в лежачем боку которых в интервале глубин 108,25 — 112,50 *м* развита межпластовая тектоническая зона.

К ней и приурочено богатое сульфидное медно-никелевое оруденение. Ниже залегают туфогенно-осадочные породы. Еще ниже — габбро-диабазы, подстилающие продуктивную толщу (рис. 5). Глубина скважины 158,6 *м*, диаметр 59 *мм*. Спустя несколько месяцев после окончания бурения скважины были отобраны контрольные пробы воды с глубин 70, 110 и 130 *м*. Пробы отбирались упрощенным гидрогеологическим пробоотборником диаметром около 50 *мм* и длиной 1,5 *м*. На анализ шла часть отобранной пробы объемом около 50 *мл*. Концентрация никеля определялась лабораторным полярографом. В пробах с глубин 70, 110 и 130 *м* она оказалась, соответственно, $2 \cdot 10^{-5}$; $2 \cdot 10^{-5}$; $6 \cdot 10^{-5}$%, т. е. на уровне порога чувствительности прибора.

Затем в металлический цилиндр диаметром около 50 *мм* и длиной около 1,5 *м* с небольшим отверстием в дне наливалось 3—4 *л* серной кислоты. Цилиндр опускался в скважину и 3—4 раза спускался до забоя и поднимался до устья для равномерного размешивания серной кислоты по стволу скважины. Спустя три дня вторично отбирались пробы воды с глубин 80, 100, 110, 112 и 120 *м*.

Результаты анализа проб показывают, что рудный пласт отмечается повышенной концентрацией никеля в пробе, отобранной с глубины 110 *м* ($37{,}6 \cdot 10^{-4}$%) на фоне проб с глубины 100 *м* ($11{,}6 \cdot 10^{-4}$%) и глубины 112 *м* ($18{,}2 \cdot 10^{-4}$%).

Однако с удалением от богатых руд концентрация никеля опять возрастает до $47{,}2 \cdot 10^{-4}$% на глубине 80 *м* и $44{,}6 \cdot 10^{-4}$% на глубине 120 *м*. Увеличение концентрации никеля на глубине 80 *м* можно, вероятно, связать с повышением содержания его в перидотитах в интервале глубин 82,5 — 84,5 *м* до 0,4 — 0,5% при среднем содержании в перидотитах около 0,2% Объяснить увеличение концентрации никеля в пробе с глубины 120 *м* на основании имеющихся данных невозможно. Можно лишь делать различные предположения о влиянии методики работ и скважинных условий, которые требуют проверки в скважинах и на моделях.

Необходимо отметить, что во всех вторичных пробах отмечался осадок, вероятно, гидроокислов железа. Эквивалентная концентрация никеля, сорбированного осадком, составляла для пробы с глубины 120 *м* $3 \cdot 10^{-6}$%, для остальных проб $0 - 0{,}25 \cdot 10^{-6}$%, т. е. была гораздо меньше, чем концентрация никеля в растворе.

Выводы

1. Получение с помощью специально подобранных растворителей измеримых на полярографе концентраций никеля в вытяжках из образцов руд и в скважинных водах Печенгского района возможно.

2. Для выяснения условий однозначного выделения рудных интервалов по данным измерения концентрации никеля в скважинных водах необходим дополнительный объем исследований на скважинах и моделях, а также создание теории распределения концентрации в скважине.

3. Более быстрое и качественное проведение измерений требует создания скважинного прибора — датчика каротажного полярографа.