

Jadwiga Zamojcin

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Możliwość wykorzystania istniejących odwiertów do produkcji jodu z solanek jodkowo-bromkowych

Przeprowadzono analizę wybranych złóż ropy i gazu przedgórza Karpat pod kątem zwiększonej zawartości jodu w wodach złożowych. Rozważono możliwości wykorzystania wyeksploatowanych odwiertów ponaftowych do produkcji jodu z solanek.

Słowa kluczowe: solanki jodkowo-bromkowe, produkcja jodu, otwory wiertnicze.

The prospec of using existing oil and gas wells for iodine production from iodide-bromide brines

This paper presents an analysis of the oil and gas deposits in the Carpathian Foreland with emphasis on increased iodine content in the reservoir water. The possibility of using depleted oil wells was discussed for production of iodine from brine.

Key words: iodide-bromide brines, iodine production, oil and gas wells.

Wprowadzenie

Na obszarze przedgórza Karpat znajduje się duża liczba odwiertów, z których prowadzono eksploatację węglowodorów, a które aktualnie są szczerpane i zgodnie z prawem geologicznym i górnictwem powinny być zlikwidowane. Otwory te, nieprzydatne do eksploatacji węglowodorów, mogą być wykorzystane do produkcji jodu z solanek, dlatego potrzebna jest kompleksowa ocena wytypowanych odwiertów pod tym kątem.

Możliwości adaptacji wyeksploatowanych odwiertów do produkcji jodu z solanek na przedgórzu Karpat są dość duże. Kiedyś bogactwem tego terenu była ropa naftowa i gaz ziemny, teraz mogłaby nim być solanka bogata w jod, wydobywana z wykorzystaniem zrekonstruowanych odwiertów, już istniejących, dla których stwierdzono w horyzontach zawodnionych duże ilości jodu w solankach.

Obszary perspektywiczne dla wód mogących stanowić źródło surowców chemicznych

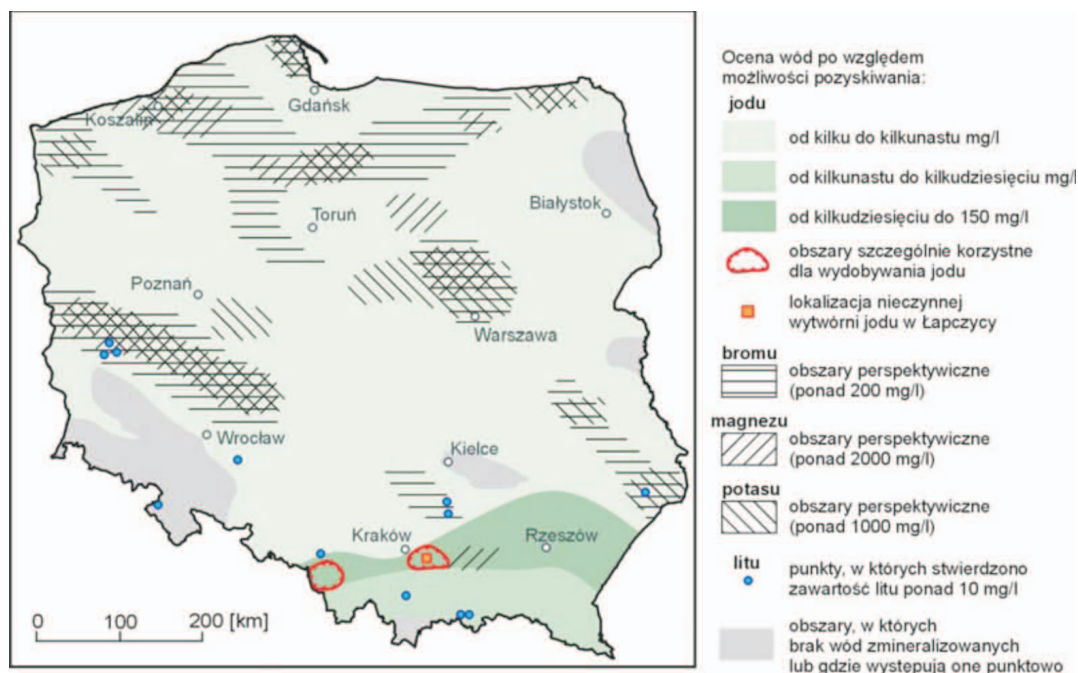
Wykorzystanie zasobów wód podziemnych może być ważnym czynnikiem pobudzającym rozwój regionów, w których występują. Wysoko zmineralizowane wody zawierają często duże ilości cennych składników, m.in. jodu, bromu, magnezu, boru, potasu czy litu. W zależności od składu chemicznego mogą one stanowić surowiec do pozyskiwania określonych pierwiastków i substancji chemicznych. Aktualnie w Polsce tego typu produkcja na skalę przemysłową nie jest prowadzona.

W południowej części przedgórza Karpat, między Tarnowem a Przemyślem, a także pod nasunięciem karpackim w Beskidzie Śląskim, wśród wód zmineralizowanych napotykanymi w wierceniach dominują wody chlorkowe, często o wysokiej zawartości jodu. Ze względu na związek genetyczny tych wód z utworami miocenu ten ostatni obszar należy zaliczyć do regionu przedgórza, chociaż orograficznie należy on do Karpat. Wody lecznicze, eksploatowane w uzdrowiskach, wody uznane za lecznicze, ale z różnych powodów

nieeksploatowane oraz wody potencjalnie lecznicze, mogące w przyszłości stanowić surowiec dla przemysłu chemicznego (np. jod), rozpoznane zostały w regionie przedgórze Karpat w trzech regionach: śląsko-krakowskim, tarnowsko-przemyskim oraz niżańsko-lubaczowskim [4, 5].

Wody chlorkowe zawierające jod wydobywane z utworów mioceńskich w regionie śląsko-krakowskim są w części wodami reliktowymi, o ograniczonych zasobach. Ich zasoby dyspozycyjne są znaczne, a ich obecność została potwierdzona

w czasie opróbowania otworów wierconych w poszukiwaniu węglowodorów. Odwierty służące dawniej lub obecnie do eksploatacji gazu ziemnego mogą być wykorzystane do produkcji jodu, jak ma to miejsce np. w rejonie Bochni (Łapczyca). Bardzo duże możliwości eksploatacji wód chlorkowych zawierających jodki istnieją także w subregionie tarnowsko-przemyskim. Obszary perspektywiczne dla ujmowania wód zmineralizowanych, które mogą stanowić surowiec dla przemysłu chemicznego, zostały przedstawione na rysunku 1 [4, 5].



Rys. 1. Obszary perspektywiczne występowania w Polsce wód zmineralizowanych z możliwością ich wykorzystania w przemyśle chemicznym (według Z. Płochniewskiego, 1978)

Analiza wybranych złóż węglowodorów przedgórze Karpat pod kątem zawartości jodu w towarzyszących im solankach

Przeprowadzono analizę złóż ropy i gazu, zwracając uwagę na zawartość jodu w solankach występujących w horyzontach zawodnionych. Do analizy wód złożowych pod kątem zawartości jonów jodkowych wytypowano rejon przedgórze Karpat, ze względu na dotychczasowe dane dotyczące zawartości składników swoistych na tym obszarze. Analizy chemiczne wód podziemnych pochodzą z poziomów opróbowanych w otworach poszukiwawczych ropy i gazu zlokalizowanych na tym przedgórze. Rozmieszczenie otworów, z których zostały pobrane próbki wody nie jest równomierne. Wody złożowe pobierano z różnych głębokości, co ze względu na duże miąższości miocenu w tym rejonie umożliwiło wykonanie kilku analiz z jednego otworu. Większość wód występujących w zbiorniku mioceńskim to wody chlorkowe. Najczęściej występujący typ chemiczny wód to wody chlorkowo-wapniowe, następnie chlorkowo-wodorowęglanowo-wapniowe,

węglanowo-sodowe, chlorkowo-sodowe oraz sporadycznie chlorkowo-magnezowe. W większości wody pobrane z różnych głębokości z jednego otworu są tego samego typu chemicznego. Głębokość opróbowania horyzontów wodonośnych wynosi od kilkudziesięciu do 3000 m. W niektórych przypadkach jakość próbek jest słaba, ze względu na ich niewystarczające oczyszczenie z płuczki, nieprawidłowości w ich pobraniu lub zanieczyszczenia spowodowane zabiegami kwasowania. Badania wykonywane były w różnych laboratoriach, niekiedy różnymi metodami oraz w różnym czasie. Uzyskane wyniki dają przybliżony obraz dla rozważanego interwału. Analizie pod względem występowania solanek jodkowo-bromkowych oraz możliwości podjęcia produkcji jodu na obszarze przedgórze Karpat zostały poddane następujące złoża: Dąbrowa Tarnowska, Jaśniny, Nieznanowice-Grabina, Pilzno Południe, Pogórska Wola, Pruchnik-Pantalowice,

Rudka, Sędziszów–Zagorzycze, Wojnicz–Zakrzów, Wygoda, Żukowice–Pilzno, Tarnów, rejon sąsiadujący z Tarnowem, Krościenko, Jarosław, Kańczuga, Miocin, Sarzyna, Sokołów i Sufczyn. Na rysunku 2 przedstawiono maksymalną, minimalną i średnią zawartość jodków oraz liczbę oznaczeń w wodach złożowych dla analizowanych złóż przedgórza Karpat [1].

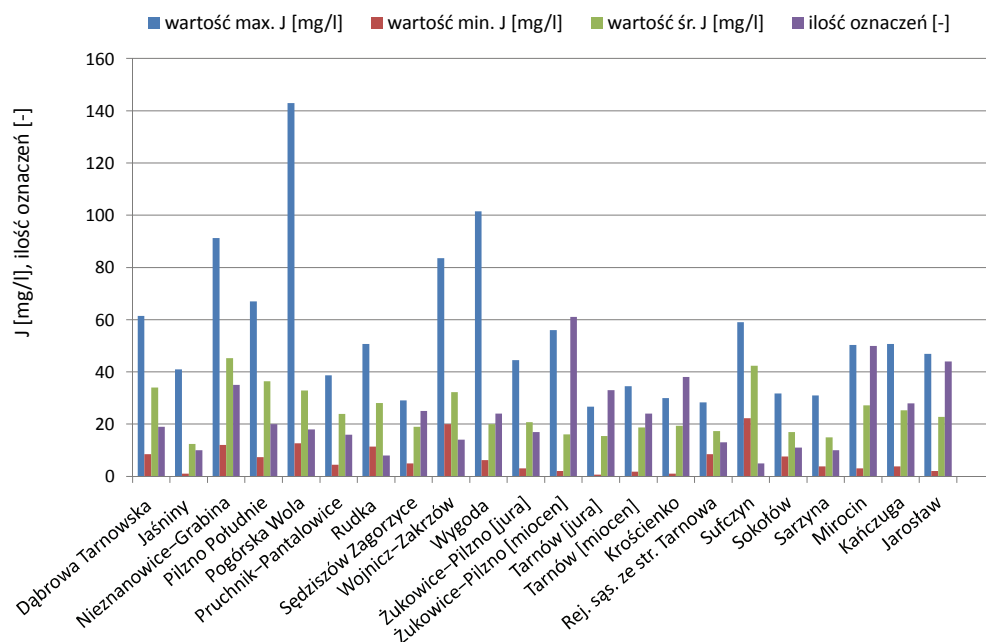
Wnioski z przeprowadzonych dotychczas analiz solanek towarzyszących złożom węglowodorów (22 złoża, 523 wyniki analiz) przedstawiają się następująco [1, 6]:

- Miocieńskie wody złożowe analizowanej strefy posiadają mineralizację w zakresie od kilku do 244 mg/l. Na badanym obszarze generalnie nie stwierdzono korelacji pomiędzy mineralizacją ogólną a głębokością występowania solanek. Lokalnie zauważa się wzrost mineralizacji w strefach horyzontów gazonośnych.
- Dominującym typem wód są solanki chlorkowo-wapniowe, chlorkowo-wodorowęglanowo-wapniowe oraz chlorkowo-sodowe. W większości przypadków wody pobrane z różnych głębokości z tego samego otworu charakteryzują się tym samym typem chemicznym.
- Analizowane wody złożowe zawierają zróżnicowane ilości minerałów swoistych, w tym interesującego nas jodu, a jego ilość nie zależy od mineralizacji ogólnej, co przedstawione zostało na wykresach. Zawartość jodu w analizowanych solankach przedgórza Karpat waha się w bardzo szerokich granicach i wynosi od 0,6 mg/l (Tarnów) do 143 mg/l (Pogórska Wola).

Możliwości wykorzystania solanek jodkowych jako surowca do produkcji jodu

Na bazie złóż solanek towarzyszących złożom gazu ziemnego i ropy naftowej prowadzi się od kilkudziesięciu lat przemysłową produkcję jodu w Japonii, która jest drugim światowym producentem jodu, a także w USA i Azerbejdżanie.

Obecnie istnieją trzy zasadnicze procesy produkcji jodu z solanek. Głównym jest proces powietrzno-desorpcyjny, inne sposoby to absorpcja węglowa i proces jonitowy. Powstające ostatnio instalacje wykorzystują zarówno metodę powietrzno-desorpcyjną (AZER-YOD – Azerbejdżan), jak i jonitową (IOFINA – USA). Wybór typu procesu zależy



Rys. 2. Wykres maksymalnej, średniej i minimalnej zawartości jodków w wodach złożowych oraz liczba oznaczeń dla poszczególnych złóż

- Podczas prac wiertniczych mających na celu udostępnienie złóż węglowodorów na obszarze przedgórza Karpat nie prowadzono szczegółowych badań hydrogeologicznych. Odwierty miały za zadanie ujęcie złóż węglowodorów, a przyływ wód traktowany był marginalnie, często stanowił utrudnienie eksploatacji. Wydajności i zasoby horyzontów wodnych są słabo rozpoznane.

Otrzymane wyniki pokazują, że najkorzystniej pod względem zawartości jodu oraz wydajności wód złożowych przedstawiają się odwierty kopalni gazu ziemnego Grabina–Nieznanowice. Dane archiwalne wskazują, że zawartość jodu w solankach jest tu duża i bardzo duża – wynosi od 12 mg do 91,3 mg w litrze, średnio 45,3 mg/l. W czasie opróbowań również zanotowano duże wydajności, które dają podstawę do planowania wydobycia solanki i możliwość uzyskania z niej jodu przy pomocy technologii obecnie stosowanych na świecie.

w dużym stopniu od skali produkcji, przynajmniej na początkowym jej etapie. AZER-YOD wykorzystuje solankę jodkowo-bromkową o zawartości jodu 45 mg/l. IOFINA przerabia solanki o stężeniu jodu 50÷60 mg/l, stosunkowo mało zasolone. Daje to możliwość zastosowania technologii ekstrakcji jodu z użyciem elektrolizy, która okazuje się konkurencyjna dla innych technologii. Metoda ta, o nazwie Wellhead Extraction Technology™, jest modyfikacją metody jonitowej. Ze względu na małe zasolenie możliwe jest standardowe zatłaczanie solanek odpadowych.

Jod jest cennym surowcem, ma szereg zastosowań, zarówno tradycyjnych, jak i nowych kierunków użytkowania, które wpływają na zwiększenie popytu. Tradycyjnymi konsumentami jodu są: przemysł farmaceutyczny, medyczny, chemiczny, fotograficzny, spożywczy oraz rolnictwo. Jod pełni też rolę katalizatora w produkcji wielu różnych związków chemicznych. Perspektywy rozwoju zapotrzebowania na jod stwarzają najnowsze programy badawcze. Dotyczą one m.in. wpływu rozpylania jodku srebra w chmurach otaczających jądro huraganów na osłabienie ich siły i zmianę kierunku przemieszczania się, a także zastosowania lasera tleno-jodowego dla potrzeb wojskowości czy opracowania efektywnych metod pozyskiwania wodoru, np. w procesie przemiany termochemicznej z udziałem wody, jodu i dwutlenku siarki oraz energii jądrowej. W ostatnim czasie pojawiła się hipoteza na temat korzystnego wpływu rosnącej ilości związków jodu, powstających w procesie fotosyntezy w wodach Atlantyku i Oceanu Indyjskiego w wyniku globalnego ocieplenia, na spowolnienie tego procesu, tj. stopniowe schładzanie atmosfery.

Ceny jodu w ostatnich latach systematycznie rosły, ze względu na duży popyt. W czerwcu 2011 roku osiągnęły szczyt: 97,5 USD/kg, spowodowany przez marcowe trzęsienie ziemi i tsunami w Japonii oraz mniejsze dostawy z Ameryki Południowej. Redukcje dostaw oraz znacznie większa konsumpcja doprowadziły do dużego wzrostu cen. Na początku 2012 roku cena jodu obniżyła się średnio do 67 USD/kg. Spadek ten nastąpił na skutek wzrostu podaży ze strony chilijskiej spółki Algorta Norte oraz większej produkcji japońskich wytwórców. W 2012 roku wydobycie jodu w stanie surowym wynosiło około 28 700 ton, w tym 5000 ton z surowców wtórnych. W 2013 roku produkcja miała wzrosnąć o około 8%, jeżeli zostałyby osiągnięte założenia producentów chilijskich. Globalny popyt na jod rośnie zaś o 3,5% rocznie.

W Polsce istnieją zasoby solanek jodkowych, które mogłyby stanowić bazę do podjęcia przemysłowej produkcji jodu w skali kilkuset ton rocznie. Dzięki temu kraj nie byłby zależny od dostaw z importu. Otwory wiertnicze, które mogą być obecnie wykorzystane do pozyskiwania solanek, pochodzą głównie z czasów wierceń poszukiwawczych ropy i gazu. Mimo że otwory te nie mają typowych konstrukcji, które są stosowane do eksploatacji wód węgłownych, z powodzeniem zostały zaadaptowane w celu ich wydobycia i pracują w uzdrowiskach (np. Iwonicz-Zdrój, Rymanów-Zdrój) jako otwory eksploatacyjne lub chłonne w zakładach geotermalnych (Uniejów).

Otwory ponafkowe są to otwory głębokie, które przecierały warstwy wodonośne i kończyły się w utworach niżej położonych, w których spodziewano się występowania

węglowodorów. W zakresie wykorzystania odwiertów ponafkowych do produkcji jodu z solanek można wyróżnić kilka kryteriów związanych z aspektem ekonomicznym. Są nimi:

- dostępność warstwy wodonośnej o zawartości jodków w ilości 40 mg/l lub większej;
- odpowiedni stan techniczny otworów;
- odpowiednie własności hydrogeologiczne horyzontów wodnych;
- możliwość wytrącania się osadów mineralnych z solanek.

Chcąc wykorzystać odwiert do przyszłej eksploatacji solanki, należy przewidzieć wykonanie prac, które potwierdzą stan techniczny oraz wydajność uzyskaną podczas przeprowadzenia opróbowania, jeśli oczywiście pomiar wydajności wody był wykonany.

Zakładany zakres prac powinien obejmować:

- pomiar ciśnienia głowicowego;
- pomiar wydajności warstwy wodonośnej;
- wykonanie pomiarów geofizycznych w celu określenia stanu technicznego odwiertu (średnicy otworu, jego drożności, występowania ewentualnych zasypów).

W przypadku stwierdzenia niedrożności otworu do stropu perforacji udostępniającej warstwę wodonośną należałoby wykonać prace rekonstrukcyjne pozwalające na udrożnienie tej warstwy. Dużym problemem może okazać się zrzut wykorzystanej do produkcji jodu zużytej solanki. Może ona być zrzucana do cieków powierzchniowych, co mogłoby stanowić zagrożenie dla środowiska naturalnego. Zwiększa to koszt eksploatacji solanki na skutek konieczności uiszczania opłat. Zaletą tego systemu jest brak negatywnego wpływu zrzucanej wody na pracę instalacji pozyskiwania solanki. Innym rozwiązaniem może być zatłaczanie wody, z której został odebrany jod, do odwiertu chłonnego. Jako odwiert chłonny do zatłaczania zużytej wody można wykorzystać jeden z odwiertów na złożu. Woda zatłaczana będzie miała nieco inny skład niż woda złożowa. Konieczne będzie uzyskanie koncesji na zrzut zużytej wody do odwiertu chłonnego i utrzymanie jego odpowiedniego stanu technicznego. W celu udrożnienia odwiertu stosuje się często zabiegi intensyfikacji przepływu, co powoduje dodatkowe koszty eksploatacyjne [3].

Profile głębokich otworów wiertniczych obejmują zwykle wiele formacji stratygraficznych z występującymi w nich licznymi, niezależnymi poziomami wodonośnymi. Zazwyczaj w pojedynczym otworze liczba izolowanych poziomów wodonośnych jest duża i tylko nieliczne z nich mogły być objęte bezpośrednimi badaniami hydrogeologicznymi, gdyż podstawowym celem wykonania omawianych otworów było odkrycie złóż węglowodorów. Dlatego wybór opróbowywanych poziomów wodonośnych ograniczał się zwykle do warstw wodonośnych o właściwościach zbiornikowych, w których istniały warunki sprzyjające występowaniu wę-

glowodorów. Niewielka ilość danych sprawia, że trudno jest ocenić rzeczywistą wydajność badanych poziomów wodonośnych. Informacje dostarczane w trakcie ich opróbowania w dużym stopniu zależą od metody wywoływania przyływów, które z kolei w niewielkim stopniu zależą od głębokości warstw wodonośnych. Nieliczne otwory badano metodą próbną pompowań, która uważana jest za najbardziej obiektywny sposób uzyskiwania informacji o rzeczywistej wydajności poziomów wodonośnych. Ma to bardzo duże znaczenie dla oceny potencjalnej wydajności eksploatacyjnej wód złożowych. Dlatego też wyniki większości badań hydrogeologicznych przeprowadzanych w głębokich otworach wiertniczych mają charakter wskaźnikowy, a nie prognostyczny. Otwory wiertnicze wykonywane w celu odkrycia złóż węglowodorów pozwoliły na rozpoznanie budowy geologicznej, określenie horyzontów gazowych oraz poziomów wodonośnych miocenu. Oszacowanie parametrów

eksploatacyjnych jodkowych wód złożowych pozwala na określenie przybliżonych ilości jodu, jakie można będzie pozyskać z wyznaczonych warstw wodonośnych przy założonych wydajnościach. Obecnie stosowane technologie pozwalają na odzyskanie jodu z wody złożowej przy jego zawartości powyżej 40 mg/l.

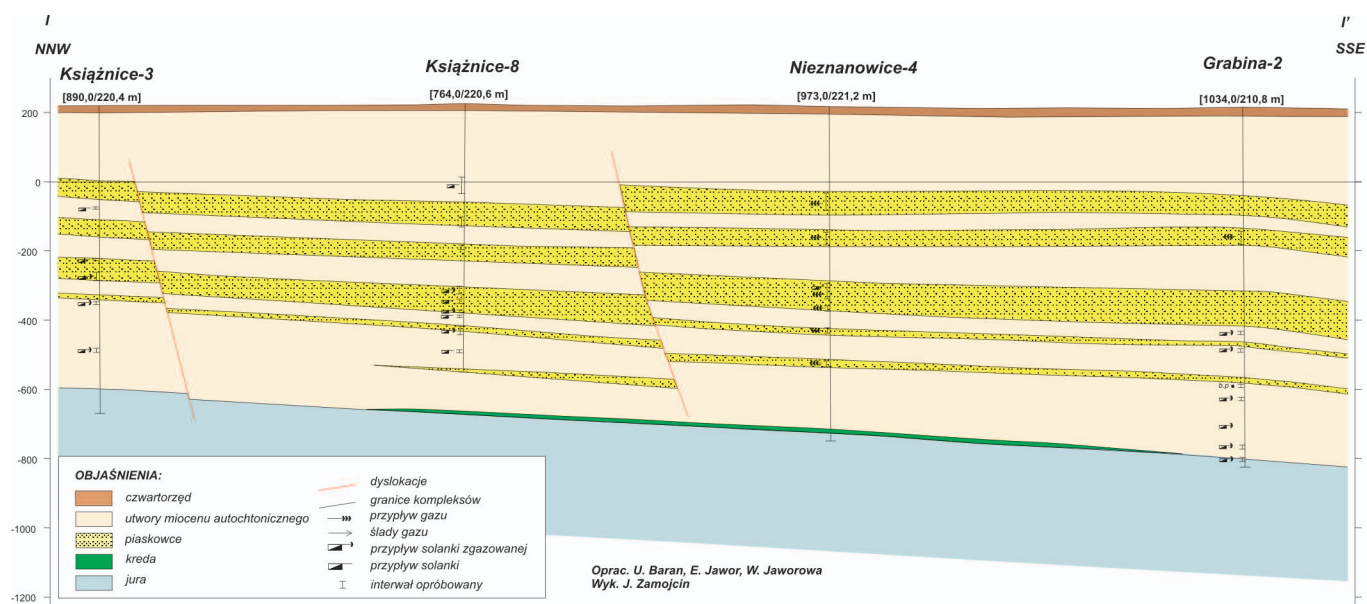
Na podstawie kryterium zawartości jodu w solankach w ilości powyżej 40 mg/l oraz korzystnych warunków geologicznych i hydrogeologicznych przyjęto do rozważań wykorzystanie otworów zlokalizowanych w rejonie złoża gazu ziemnego Grabina–Nieznanowice. W odwiertach tego złoża stwierdzono występowanie horyzontów wodnych zawierających solanki o bardzo dużej zawartości jodu, średnio wynoszącej 45,3 mg/l. W wielu przypadkach zanotowano wypływy samoczynne lub duże wydajności horyzontów zawodnionych – dotyczy to szczególnie odwiertów Książnice-8, Książnice-2, Grabina-1, Grabina-2 oraz Grabina-3 [1, 6].

Analiza warunków geologicznych rejonu Grabina–Nieznanowice

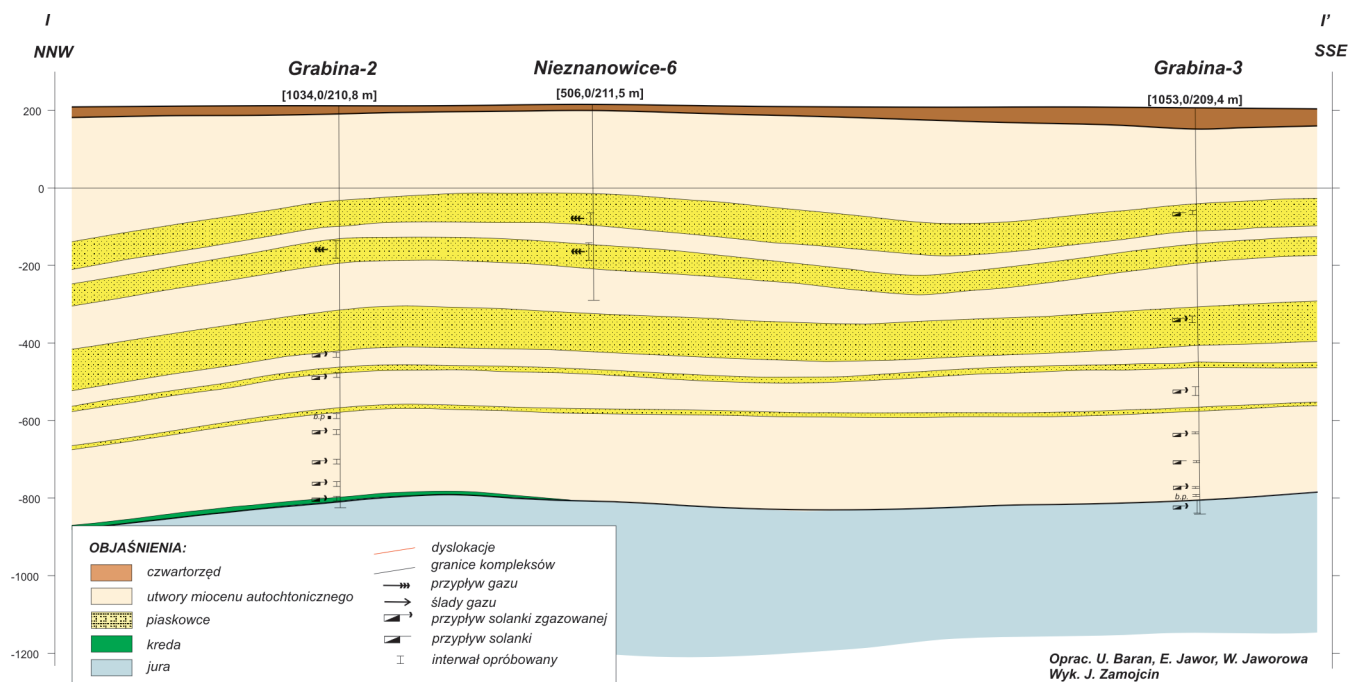
Rozpoznanie budowy geologicznej rejonu Grabina–Nieznanowice związane było z wykonywaniem odwiertów badawczych i poszukiwawczych złóż ropy i gazu. W związku z tym wiele otworów zlokalizowano w szczytowych partiach antyklinalnych, a ich opróbowanie dotyczyło głównie kompleksów perspektywicznych dla złóż węglowodorów.

Złoże gazu ziemnego Grabina–Nieznanowice znajduje się w rejonie zatoki gdowskiej, w czołowej strefie nasunięcia fliszowego, w zachodniej części środkowego zapadliska przedkarpackiego. Związane jest z utworami piaskowcowo-mułowcowymi badenu, zalegającymi na mocno zerodowanych utworach kredowych i jurajskich południowo-za-

chodniego skrzydła niecki nidziańskiej. Akumulacja gazu ziemnego związana jest z utworami piaskowcowo-mułowcowymi tortonów. Utwory miocenu ujęte są w łagodną formę antyklinalno-strukturalną. Struktura wynurza się ku północy. Od strony wynurzenia struktury akumulacja ograniczona jest tektonicznie na dyslokacji. W kierunku osi struktury nasycenie gazem ogranicza woda okalająca. Gaz ziemny stwierdzono w pięciu poziomach, zalegających w głębokości od –525 m do –90 m. Horyzonty gazowe przedzielone są pakietami osadów ilasto-mułowcowych, które stanowią jednocześnie uszczelnienie dla serii złożowej. Po północnej stronie dyslokacji uzyskiwano przyływ wód złożowych z objawami



Rys. 3. Przekrój geologiczno-złożowy I-I'



Rys. 4. Przekrój geologiczno-złożowy II-II'

gazu ziemnego. Jak już wspomniano, nagromadzenie gazu ziemnego na obszarze Grabina–Nieznanowice związane jest z antykliną w obrębie utworów tortoniu. Przemysłowe przykławy gazu uzyskano z pięciu poziomów. Poziomy te, za wyjątkiem horyzontu V, zostały stwierdzone we wszystkich otworach. W kierunku północnym wyklinowuje się

tylko horyzont V. Brak go w odwiertach Książnice-4, -6, -7, natomiast pozostałe poziomy występują na całym obszarze. W zależności od położenia strukturalnego są one nasycone gazem ziemnym lub wodą złożową. Budowę geologiczną złoża gazu ziemnego Grabina–Nieznanowice obrazują przekroje geologiczno-złożowe I-I' (rysunek 3) oraz II-II' (rysunek 4).

Właściwości fizykochemiczne utworów miocenu rejonu Grabina–Nieznanowice

Ocenę właściwości utworów miocenu omawianego rejonu przeprowadzono na podstawie wyników badań próbek rdzeni pobranych z odwiertów. Badania prowadzone były punktowo. Utwory miocenu są w tym rejonie stosunkowo dobrze rozpoznane. Analizowane próbki mają zróżnicowaną

porowatość, w zakresie 2÷26%. Przepuszczalność mieści się w granicach 0÷10,4 mD. W większości próbek stwierdzono obecność wody, jej ilość waha się od 2% do 100% objętości porowej. Nie zauważono zależności między porowatością, przepuszczalnością a ilością wody związanej.

Charakterystyka hydrochemiczna obszaru

Dane z rejonu, gdzie zostały usytuowane odwierty Grabina–Nieznanowic, pokazują, że wody miocenijskie są wodami silnie zmineralizowanymi, chlorkowo-wapniowymi, przedstawiają typ wód horyzontów złożowych, izolowanych od wpływu warunków powierzchniowych. Wyjątek stanowią wody odwiertu Nieznanowice-3. Są to wody chlorkowo-magnezowe – prawdopodobnie ich chemizm został zmieniony na skutek niewłaściwego pobrania próbki. Wody złożowe rejonu Grabina–Nieznanowice zawierają w swym składzie jod i amon, pierwszorzędowe wskaźniki węglowodorowe. Zawartość jodu jest bardzo wysoka: 40÷91,3 mg/l, a w niektórych przypadkach wysoka: 16,5÷30,0 mg/l. Jod jest składnikiem substancji organicznej, która w odpowiednich warunkach stanowi

materiał wyjściowy dla przeobrażenia jej w węglowodory. Analizy wód złożowych, zawartość jodu w solankach oraz wydajności przedstawiono w z tablicy 1. W czasie wiercenia otworów na złożu Nieznanowice–Grabina zaobserwowano szereg objawów wypływów wód podziemnych. Wiele z nich to wypływy samoczynne. W czasie opróbowania odwiertów uzyskano dane na temat wód złożowych, pobrano ich próbki i określono skład chemiczny, a także ustalono wydajności. Odwierty zostały wykonane w celu poszukiwania i rozpoznania złóż węglowodorów, natomiast wody złożowe nie były dotąd przedmiotem zainteresowania. Dlatego z niektórych interwałów pobrano próbki solanek i przeprowadzono analizy chemiczne, z innych zaś nie. Nie zawsze mierzone były też

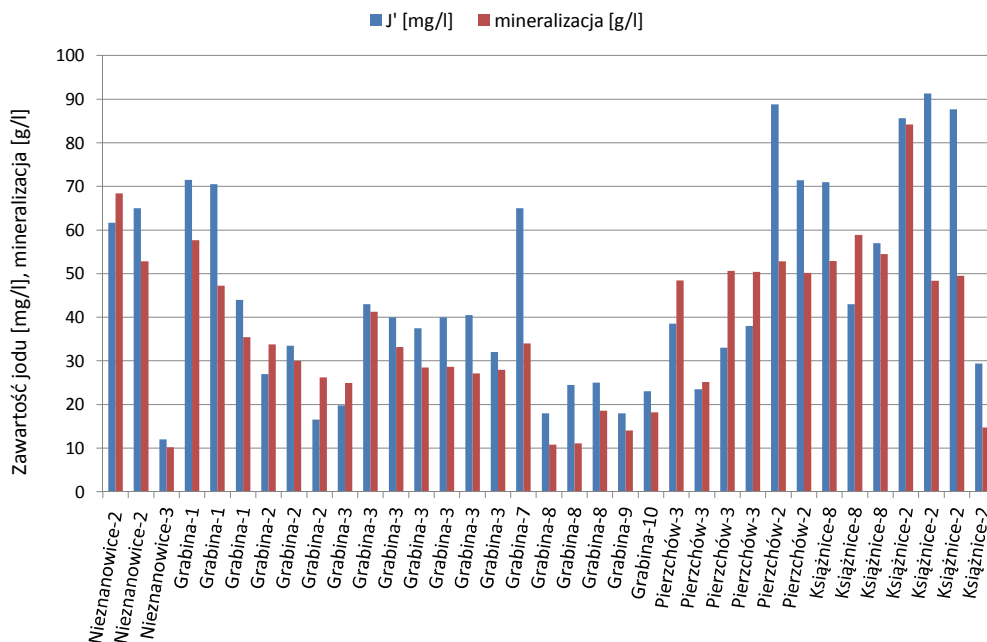
Tablica 1. Zestawienie analiz chemicznych wód wgłębnych z rejonu Grabina–Nieznanowice

Nazwa odwiertu	Głębokość pobrania próbki wody [m]	Dane geologiczne	Mineralizacja [g/l]	Typ genetyczny	Oznaczenia ogólne		J		Wydajność uzyskana podczas oprobowania	Szacunkowa produkcja jodu przy uzyskanych wydajnościach [kg/24 h]
					pH	wykryto	[mg/l]	[%]		
Nieznanowice-2	1187÷1150	torton	68,36	chlork.-wapn.	7,45	NH ₄ ⁺	61,70	–	150 l/h	0,22210
Nieznanowice-2	674÷652	torton	52,80	chlork.-wapn.	7,00	NH ₄ ⁺	65,00	–	250 l/h	0,39000
Nieznanowice-3	415÷405	miocen	10,15	chlork.-mag.	ok. 8	NH ₄ ⁺	12,00	0,024	140 l/h	0,04032
Grabina-1	992,5÷982,5	miocen	57,69	chlork.-wapn.	6,90	NH ₄ ⁺	71,50	0,028	wyływ samoczynny	
Grabina-1	870÷864	miocen	47,19	chlork.-wapn.	4,80	NH ₄ ⁺	70,50	0,034	600 l/h	1,01250
Grabina-1	441÷436	miocen	35,42	chlork.-wapn.	6,30	NH ₄ ⁺	44,00	0,028	505 m ³	
Grabina-2	842,5÷837,5	miocen	33,79	chlork.-wapn.	7,80	NH ₄ ⁺	27,00	0,017	samoczynnie 1,7 m ³ /h	1,10160
Grabina-2	702÷695	miocen	29,95	chlork.-wapn.	7,50	NH ₄ ⁺	33,50	0,026	0,3 m ³ /h	0,24120
Grabina-2	655÷645	miocen	26,21	chlork.-wapn.	7,50	NH ₄ ⁺	16,50	0,015	0,56 m ³ /h	0,22180
Grabina-3	1017,3÷980	miocen	24,90	chlork.-wapn.	6,90	NH ₄ ⁺	19,80	0,017	2,75 m ³ /h	1,30680
Grabina-3	985÷980	miocen	41,27	chlork.-wapn.	ok. 7	NH ₄ ⁺	43,00	0,025	0,5 m ³ /h	0,51600
Grabina-3	920÷915	miocen	33,14	chlork.-wapn.	ok. 8,2	NH ₄ ⁺	40,00	0,027	170 l/h	0,16320
Grabina-3	845÷835	miocen	28,44	chlork.-wapn.	ok. 7	NH ₄ ⁺	37,50	0,029	brak danych	
Grabina-3	830÷828	miocen	28,60	chlork.-wapn.	ok. 7	NH ₄ ⁺ , H ₂ S	40,00	0,031	825 l/h	0,79200
Grabina-3	748÷724	miocen	27,10	chlork.-wapn.	ok. 7	NH ₄ ⁺ , H ₂ S	40,50	0,033	brak danych	
Grabina-3	556÷540	miocen	27,91	chlork.-wapn.	ok. 7	NH ₄ ⁺ , H ₂ S	32,00	0,026	300 l/h	0,23040
Grabina-7	941÷930	miocen	33,98	chlork.-wapn.	ok. 6	NH ₄ ⁺	65,00	0,040	ok. 9 m ³	
Grabina-8	855÷845 832÷821	sarmat + baden	10,76	wodorowęgl.- sodowa	7,50	NH ₄ ⁺	18,00	0,040	brak danych	
Grabina-8	900÷875	sarmat + baden	11,07	wodorowęgl.- sodowa	7,00	NH ₄ ⁺	24,50	0,050	brak danych	
Grabina-8	1031÷1020	sarmat + baden	18,59	chlork.-mag.	7,00	NH ₄ ⁺	25,00	0,030	brak danych	
Grabina-9	1111÷1090	miocen	14,06	wodorowęgl.- sodowa	7,50	NH ₄ ⁺	18,00	0,030	brak danych	
Grabina-10	1054÷1040	miocen	18,20	wodorowęgl.- sodowa	7,00	NH ₄ ⁺	23,00	0,030	brak danych	
Pierzychów-3	897÷883	torton	48,44	chlork.-wapn.	8,00	NH ₄ ⁺	38,50	0,018	brak danych	
Pierzychów-3	765÷754	torton	25,16	chlork.-wapn.	7,20	NH ₄ ⁺	23,50	0,022	brak danych	
Pierzychów-3	573÷525	torton	50,59	chlork.-wapn.	8,20	NH ₄ ⁺	33,00	0,015	brak danych	
Pierzychów-3	425÷415	torton	50,42	chlork.-wapn.	7,00	NH ₄ ⁺	38,00	0,017	brak danych	
Pierzychów-2	512÷482	torton	52,83	chlork.-wapn.	nie ozn.	nie ozn.	88,80		brak danych	
Pierzychów-2	474÷472	torton	50,14	chlork.-wapn.	nie ozn.	nie ozn.	71,40		brak danych	
Książnice-8	661÷637	miocen	52,93	chlork.-wapn.	6,80	NH ₄ ⁺	71,00	0,031	w. samoczynny 10 l/min	1,02240
Książnice-8	596÷591	miocen	58,87	chlork.-wapn.	6,70	NH ₄ ⁺	43,00	0,016	w. samoczynny 90 l/min	5,57280
Książnice-8	575÷557	miocen	54,45	chlork.-wapn.	–	–	57,00	0,023	5 m ³ /16 h	0,42750
Książnice-2	907,5÷898	miocen	84,18	chlork.-wapn.	–	NH ₄ ⁺	85,60	0,045	900 l/h	1,84890
Książnice-2	886,5÷881,5	miocen	48,39	chlork.-wapn.	8,25	NH ₄ ⁺	91,30	0,044	brak danych	
Książnice-2	875,5÷872,5	miocen	49,49	chlork.-wapn.	9,30	NH ₄ ⁺	87,70	0,041	120÷300 l/h	0,253÷0,6314
Książnice-2	545÷525	miocen	14,73	chlork.-wapn.	8,30	NH ₄ ⁺	29,40	0,047	wyływ samoczynny	

wydajności horyzontów zawodnionych, czasami stwierdzano tylko, że nastąpił przyływ wody złożowej lub wypływ samoczynny, nie podając jego wielkości. W niektórych odwiertach w ogóle nie przeprowadzono prób i zostały one zlikwidowane, więc nie ma danych na temat chemizmu czy wydajności wód złożowych. Wybór odcinków profilu do badań hydrogeologicznych podporządkowany był przede wszystkim poszukiwaniom złóż węglowodorów, z tego powodu istniejące dane mają ograniczoną przydatność dla oceny hydrogeologicznej większości horyzontów zawodnionych. Wyniki badań w dużej mierze uzależnione są od warunków technicznych: konstrukcji otworów, techniki opróbowania i jakości zacementowania rur okładziny wycych.

Zawartość jodu, mineralizację wód oraz wydajności

odwiertów z rejonu Grabina–Nieznanowice zamieszczono w tabeli 1. Na wykresie przedstawiono zmienność stężenia jodków i mineralizacji dla poszczególnych odwiertów rejonu Nieznanowic (rysunek 5).



Rys. 5. Zmienność stężenia jodków oraz mineralizacji wód utworów miocenu rejonu złoża gazu ziemnego Grabina–Nieznanowice

Proponowany zakres prac rekonstrukcyjnych dla wybranej lokalizacji

Na podstawie przedstawionych dostępnych materiałów geologicznych zgromadzonych podczas wiercenia otworów w poszukiwaniu złóż węglowodorów w rejonie Grabina–Nieznanowice proponuje się przeprowadzenie prac rekonstrukcyjnych w wyeksploatowanych lub zlikwidowanych odwiertach, które są konieczne przed podjęciem ewentualnej eksploatacji solanek stanowiących surowiec do produkcji jodu [2]:

Odwiert Książnice-8

Głębokość otworu: 762 m

Konstrukcja otworu

Zarurowanie i stan techniczny otworu:

- rury 13 3/8", 18,1 m cdw;
- rury 9 5/8", -97,0 m cdw;
- rury 6 5/8", -751,6 m.

Według profilowania akustycznego: w gł. 573÷553 m – nie-

Zestawienie parametrów horyzontów wodnych dla otworu Książnice-8

Głębokość odwiertu: 762 m

Stan odwiertu: zlikwidowany

Głębokość warstwy wodonośnej [m]	Miąższość [m]	Mineralizacja [g/l]	Zawartość jodu [mg/l]	Wydajność uzyskana w czasie opróbowania	Szacunkowa produkcja jodu przy uzyskanych wydajnościach [kg/dobę]
712÷702	10	50,00	solanka jodkowa	3,3 l/min	brak danych
661÷637	24	52,93	71,00	wypływ samoczynny 10 l/min	1,0224
596÷591	5	58,87	43,00	wypływ samoczynny 90 l/min	5,5728
575÷557	18	54,45	57,00	5 m ³ / 16 h	0,4275
542÷517	25	64,00	solanka jodkowa	przyływ wody złożowej z objawami gazu 0,86 m ³ /h	brak danych

jednolite wiązanie cementu; 538÷508 m – niejednolite i zróżnicowane wiązanie cementu; 413÷398 m – dobre wiązanie cementu z wyjątkiem odcinka 405÷401 m; 348÷313 m – niejednolite wiązanie cementu; 255÷243 m – dobre wiązanie cementu z rurami i ze skałą za wyjątkiem odc. 250÷255 m (brak cementu).

W otworze nie stwierdzono występowania ropy i gazu w ilościach umożliwiających ich wydobywanie. Otwieranie zostało zlikwidowane. W trakcie badań natrafiono jednak na wody o wysokiej zawartości jodu – solanka ta może być wykorzystana jako surowiec do jego produkcji. Po opróbowaniu poziomu wodonośnego miocenu w interwale 661÷637 m uzyskano wydajność na samowypływie 10 l/min, przy czym zawartość jodu wynosiła 71 mg/l. Natomiast w interwale 596÷591 m wydajność ta wyniosła 90 l/min, a zawartość jodu w wodzie określono na 43 mg/l. Po wykonaniu prób otwieranie zostało zlikwidowane. Chcąc wykorzystać otwór do przyszłej eksploatacji solanki jodkowej, należy liczyć się z wykonaniem niezbędnych prac, mających na celu potwierdzenie stanu technicznego otworu, jak i wydajności uzyskanej podczas wykonywania opróbowań [1, 6].

Proponowany zakres rekonstrukcji dla otworu Książnice-8:

- zwiercenie korków cementowych do głębokości 670 m;
- likwidacja opróbowanych horyzontów w interwałach 575÷557 m i 542÷517 m poprzez zatłoczenie cementu na chłonność;

- oczyszczenie otworu;
- przeprowadzenie pomiarów geofizycznych;
- reperforacja interwałów produkcyjnych: 712÷702 m, 661÷637 m i 596÷591 m;
- wykonanie zabiegów intensyfikacji, poprawiających własności kolektorskie warstwy zawodnionej;
- pomiary produkcyjne samowypływu oraz próbnego pompowania.

Otwieranie Książnice-2

Głębokość otworu: 1302,8 m

Konstrukcja otworu

Zarurowanie i stan techniczny otworu:

- rury 9 5/8", -100,1 m cdw;
- rury 6 5/8", -981,0 m cdw.

Proponowany zakres rekonstrukcji dla otworu Książnice-2:

- zwiercenie korków cementowych do głębokości 800 m;
- oczyszczenie otworu;
- przeprowadzenie pomiarów geofizycznych;
- reperforacja interwałów produkcyjnych 785,5÷779 m i 545÷525 m;
- wykonanie zabiegów intensyfikacji, poprawiających własności kolektorskie warstwy zawodnionej;
- pomiary produkcyjne samowypływu oraz próbnego pompowania.

Zestawienie parametrów horyzontów wodnych dla otworu Książnice-2

Głębokość otworu: 1302,8 m

Stan otworu: zlikwidowany

Głębokość warstwy wodonośnej [m]	Mięszczość [m]	Mineralizacja [g/l]	Zawartość jodu [mg/l]	Wydajność uzyskana w czasie opróbowania	Szacunkowa produkcja jodu przy uzyskanych wydajnościach [kg/dobę]
907,5÷898	9,5	84,18	85,60	900 l/h	1,8489
886,5÷881,5	5,0	48,39	91,30	brak danych	brak danych
875,5÷872,5	3,0	49,49	87,70	120÷300 l/h	0,253÷0,6314
785,5÷779	6,5	23,00	brak danych	wypływ samoczynny 58 l/min	brak danych
545÷525	20,0	14,73	29,40	wypływ samoczynny	2,4555

Wnioski

1. Występowanie wód jodkowych na przedgórzu Karpat jest związane z lokalnymi, rzadziej regionalnymi systemami hydrogeologicznymi, które cechuje duża dynamika i zróżnicowana mineralizacja wód podziemnych.
2. Duża zawartość jodu w wodach złożowych jest uwarunkowana nie tylko obecnością złóż węglowodorów, ale przypuszczalnie również rejonem występowania złóż soli kamiennych, ciągnącymi się na przedgórzu Karpat od Wieliczki przez Bochnię do okolic Tarnowa i Pilzna.
3. Zasoby solanek jodkowo-bromkowych występujących w Polsce mogą być dogodną bazą do podjęcia przemysłowej produkcji jodu w skali kilkuset ton rocznie. Optymalnym wyborem sposobu produkcji byłby proces powietrzno-desorpcyjny, umożliwiający wykorzystanie

- tw. metody kontenerowej (możliwej do zastosowania w mniejszej skali), w której instalacja do produkcji montowana jest na przyczepie samochodowej. Metoda kontenerowa, mobilna, byłaby bardzo dobrym rozwiązaniem.
4. Aktualnie stosowane technologie umożliwiają opłacalną produkcję jodu przy jego zawartości w wodach wynoszącej powyżej 40 mg/litr.
 5. Istnieją realne szanse wykorzystania wyeksploatowanych, zlikwidowanych lub przeznaczonych do likwidacji odwiertów ponaftowych z rejonu przedgórz Karpát, udostępniających zasoby solanek zawierających jodki, do produkcji jodu na skalę przemysłową.
 6. Wyniki większości badań hydrogeologicznych w głębokich otworach wiertniczych mają charakter wskaźnikowy, a nie prognostyczny, a wybór odcinków profilu do badań hydrogeologicznych podporządkowany był przede wszystkim poszukiwaniu złóż węglowodorów – nie ocenie hydrogeologicznej profilu. Dlatego istniejące dane mają ograniczoną przydatność dla oceny hydrogeologicznej większości horyzontów zawodnionych.
 7. Konieczne byłoby opracowanie sposobu kontroli stanu technicznego odwiertów nadających się do wykorzystania do produkcji jodu (próby ciśnieniowe, pomiary geofizyczne, próby chłonności, ewentualne zabiegi stymulacji) oraz zaprojektowanie zakresu prac rekonstrukcyjnych przy wykorzystaniu najnowszych osiągnięć technicznych.
 8. Ważnym zadaniem do rozwiązania jest sposób ekologicznego zatłaczania zużytej solanki do odwiertu chłonnego. Ze względu na lokalizację krajowych złóż nie ma możliwości zaproponowania innego rozwiązania. Jako odwiert chłonny do zatłaczania zużytej wody można wykorzystać jeden z odwiertów na złożu. Konieczne będzie uzyskanie koncesji na zrzut zużytej wody do odwiertu chłonnego i utrzymanie jego odpowiedniego stanu technicznego.
 9. Problemem będzie udostępnienie inwestorom zewnętrznym odwiertów z dopływem solanek jodkowych celem zagospodarowania ich do produkcji jodu. Odwierty, które trzeba zlikwidować, są obciążeniem dla budżetu przedsiębiorstwa, jednak ich przekazanie odbiorcom solanki powodowałoby szereg problemów natury finansowej i prawnej.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 5, s. 283–292

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Możliwość wykorzystania istniejących otworów wiertniczych do produkcji jodu z solanek jodkowo-bromkowych* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-74/2013, nr zlecenia: 215/0074/13/01.

Literatura

- [1] Dokumentacje geologiczne złóż ropy i gazu na przedgórzu Karpát. Archiwum INiG.
- [2] Dubiel S., Lubon K., Lubon W., Wartak W.: *Problemy rekonstrukcji odwiertów geotermalnych na przykładzie odwiertu Biały Dunajec PAN-I*. AGH Drilling, Oil, Gas 2012, vol. 29, nr 1, s. 115–126.
- [3] Jakubowicz P.: *Wybrane problemy zagospodarowania odpadowych wód kopalnianych*. Nafta-Gaz 2010, nr 5, s. 383–389.
- [4] Paczynski B., Sadurski A. (red. nauk.): *Hydrogeologia regionalna Polski. Tom II – Wody mineralne, lecznicze i termalne oraz kopalniane*. Warszawa, Państwowy Instytut Geologiczny, 2007.
- [5] Pazdro Z.: *Hydrogeologia ogólna*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne, 1983.
- [6] Zamojcin J.: *Analiza możliwości wykorzystania solanek jodkowo-bromkowych towarzyszących złóżom ropno-gazowym*. Nafta-Gaz 2012, nr 12, s. 976–981.



Mgr inż. Jadwiga ZAMOJCIN
 Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Podziemnego Magazynowania Gazu.
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25A
 31-503 Kraków
 E-mail: jadwiga.zamojcin@inig.pl