Министерство образования и науки Российской Федерации Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»



ISSN 2413-1830

# ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ

Том 327, № 6, 2016



# ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ

#### Редакционная коллегия

Дьяченко А.Н., гл. редактор, д-р техн. наук (Россия) Рихванов Л.П., д-р геол.-минерал. наук (Россия) Оствальд Р.В., канд. хим. наук (Россия) Савичев О.Г., д-р геогр. наук (Россия) Покровский О.С., канд. геол.-минерал. наук (Франция) Старостенко В.И., д-р физ.-мат. наук (Украина) Конторович А.Э., д-р геол.-минерал. наук (Россия) Шварцев С.Л., д-р геол.-минерал. наук (Россия) Никитенков Н.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия) Силкин В.М., д-р физ.-мат. наук (Испания) Коротеев Ю.М., д-р физ.-мат. наук (Россия) Уленеков О.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия) Борисов А.М., д-р физ.-мат. наук (Россия) Коробочкин В.В., д-р техн. наук (Россия) Коршунов А.В., д-р хим. наук (Россия) Пестряков А.Н., д-р хим. наук (Россия) Тойпель У., Dsc (Германия) Джин-Чун Ким, Dsc (Южная Корея) Ильин А.П., д-р физ.-мат. наук (Россия) Заворин А.С., д-р техн. наук (Россия) Ханьялич К., Dsc (Нидерланды) Маркович Д.М., д-р физ.-мат. наук (Россия) Алексеенко С.В., д-р физ.-мат. наук (Россия) Воропай Н.И., д-р техн. наук (Россия) Кочегуров А.И., канд. техн. наук (Россия) Руи Д., PhD (Португалия) Зиатдинов Р.А., канд. физ.-мат. наук (Южная Корея) Спицын В.Г., д-р техн. наук (Россия) Муравьев С.В., д-р техн. наук (Россия) Кирьянова Л.Г., выпуск. редактор, канд. филос. наук (Россия) Глазырин А.С., выпуск. редактор, канд. техн. наук (Россия)

> Входит в Перечень ВАК РФ – ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук.

> > Подписной индекс по каталогу агентства «Роспечать» – 18054

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2016

#### УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

Журнал «Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов» – рецензируемый научный журнал, издающийся с 1903 года.

Учредителем является Томский политехнический университет.

Журнал зарегистрирован Министерством Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций – Свидетельство ПИ № ФС 77-65008 от 04.03.2016 г.

ISSN 2413-1830

Импакт-фактор РИНЦ 2013 - 0,217

«Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов» публикует оригинальные работы, обзорные статьи, очерки и обсуждения, охватывающие последние достижения в области геологии, разведки и добычи полезных ископаемых, технологии транспортировки и глубокой переработки природных ресурсов, энергоэффективного производства и преобразования энергии на основе полезных ископаемых, а также безопасной утилизации геоактивов.

Журнал представляет интерес для геологов, химиков, технологов, физиков, экологов, энергетиков, специалистов по хранению и транспортировке энергоресурсов, ИТ-специалистов, а также ученых других смежных областей. Тематические направления журнала «Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов»:

- Прогнозирование и разведка георесурсов
- Добыча георесурсов
- Транспортировка георесурсов
- Глубокая переработка георесурсов
- Энергоэффективное производство и преобразование энергии на основе георесурсов
- Безопасная утилизация георесурсов и вопросы геоэкологии
- Прикладные задачи технологий георесурсов.

К публикации принимаются статьи, ранее нигде не опубликованные и не представленные к печати в других изданиях.

Статьи, отбираемые для публикации в журнале, проходят закрытое (слепое) рецензирование.

Автор статьи имеет право предложить двух рецензентов по научному направлению своего исследования.

Окончательное решение по публикации статьи принимает главный редактор журнала.

Все материалы размещаются в журнале на бесплатной основе.

Журнал издается ежемесячно.

Полнотекстовый доступ к электронной версии журнала возможен на сайтах www.elibrary.ru, scholar.google.com

Ministry of Education and Science of the Russian Federation National Research Tomsk Polytechnic University



ISSN 2413-1830

# BULLETIN OF THE TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY GEO ASSETS ENGINEERING

Volume 327, № 6, 2016



# BULLETIN OF THE TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY. GEO ASSETS ENGINEERING

# **Editorial Board**

Dyachenko A.N., editor in chief, Dr. Sc. (Russia) Rikhvanov L.P., Dr. Sc. (Russia) Ostvald R.V., Cand. Sc. (Russia) Savichev O.G., Dr. Sc. (Russia) Pokrovsky O.S., Cand. Sc. (France) Starostenko V.I., Dr. Sc. (Ukraine) Kontorovich A.E., Dr. Sc. (Russia) Shvartsev S.L., Dr. Sc. (Russia) Nikitenkov N.N., Dr. Sc. (Russia) Silkin V.M., PhD (Spain) Koroteev Yu.M., Dr. Sc. (Russia) Ulenekov O.N., Dr. Sc. (Russia) Borisov A.M., Dr. Sc. (Russia) Korobochkin V.V., Dr. Sc. (Russia) Korshunov A.V., Dr. Sc. (Russia) Pestryakov A.N., Dr. Sc. (Russia) Teipel U., Dsc (Germany) Jin-Chun Kim, Dsc (South Korea) Ilyin A.P., Dr. Sc. (Russia) Zavorin A.S., Dr. Sc. (Russia) Hanjalic K., Dsc (Netherlands) Markovich D.M., Dr. Sc. (Russia) Alekseenko S.V., Dr. Sc. (Russia) Voropai N.I., Dr. Sc. (Russia) Kochegurov A.I., Cand. Sc. (Russia) Rui D., PhD (Portugal) Ziatdinov R.A., Cand. Sc. (South Korea) Muravyov S.V., Dr. Sc. (Russia) Spitsyn V.G., Dr. Sc. (Russia) Kirvanova L.G., managing editor, Cand. Sc. (Russia) Glazyrin A.S., managing editor, Cand. Sc. (Russia)

© Tomsk Polytechnic University, 2016

#### AIMS AND SCOPES

Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering is peer-reviewed journal owned by Tomsk Polytechnic University.

The journal was founded in 1903.

The journal is registered internationally (ISSN 2413-1830) and nationally (Certificate PE no. FM 77-65008, March 04, 2016 from the RF Ministry of Press, Broadcasting and Mass Communicationss).

The journal publishes research papers in the field defined as "life cycle of georesources". It presents original papers, reviews articles, rapid communications and discussions covering recent advances in geology, exploration and extraction of mineral resources, transportation technologies and deep processing of natural resources, energy-efficient production and energy conversion based on mineral resources as well as on safe disposal of geo assets.

The journal will be of interest to geologists, chemists, engineers, physicists, ecologists, power engineers, specialists in storage and transportation of energy resources, IT specialists as well as to other specialists in the related fields.

Scope of the journal issue "Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering" in accordance with Geo Assets (GA) strategy includes:

- Geo Assets Exploration and Refining;
- Geo Assets Mining;
- Geo Assets Transportation;
- Geo Assets Deep processing;
- Energy-efficient production and conversion of energy based on Geo Assets;
- Safe disposal of Geo Assets and questions Geoecology;
- Applied Aspects of Geo Assets technologies.

Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering publishes only original research articles. All articles are peer reviewed by international experts. Both general and technical aspects of the submitted paper are reviewed before publication. Authors are advised to suggest 2 potential reviewers who are familiar with the research focus of the article. Final decision on any paper is made by the Editor in Chief.

Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering is published monthly.

The publication of manuscripts is free of charge.

The journal is on open access on www.elibrary.ru, scholar.google.com.

# СОДЕРЖАНИЕ

- Оптимизация прочности закладочной смеси учетом напряженности пород Голик В.И., Лукьянов В.Г.
- Термообработка угольного слоя СВЧ-энергией: аналитическое исследование в условиях теплосброса II и III рода Саломатов В.В., Карелин В.А., Заворин А.С., Саломатов Вас.В., Пащенко С.Э.
- Геохимические особенности элементного состава листьев тополя урбанизированных территорий Юсупов Д.В., Рихванов Л.П., Барановская Н.В., Ялалтдинова А.Р.
  - Исследование влияния механической активации на горение угольного топлива Кузнецов А.В., Бутаков Е.Б.
- Взаимосвязь удельного показателя поглощения нефтей, природных битумов и их компонентов в видимой области спектра с параметрами их состава Антипенко В.Р., Петренко Т.В., Баканова О.С., Огородников В.Д.
  - Численное моделирование турбулентного течения и теплопереноса в канале методом спектральных элементов: влияние пространственного разрешения Рыженьков В.О., Иващенко В.А., Мулляджанов Р.И.
    - Выделение опасных геологических процессов объектов производственного назначения месторождения «Нежданинское» Федоров А.А., Сясько А.А.
  - Петрология, геохимия и рудоносность анорогенных 71 гранитоидов Шибеликского комплекса Горного Алтая Гусев А.И.
- Оптимизация активной части вентильно-индукторного двигателя методом Нелдера-Мида Петрушин А.Д., Шевкунова А.В., Кашуба А.В.
- Результаты комплексных исследований вещественного состава диатомитов Ирбитского месторождения Смирнов П.В.
  - Применение параметрического генератора света для дистанционного мониторинга атмосферы в диапазоне спектра 3–4 мкм
    - Романовский О.А., Садовников С.А., Суханов А.Я., Харченко О.В., Яковлев С.В.

# CONTENTS

- Optimization of filling mixture strength considering rock intensity Golik V.I., Lukyanov V.G.
   Heat treatment of the coal layer by microwave energy: an analytical study in conditions of heat removal of II and III order Salomatov V.V., Karelin V.A., Zavorin A.S.,
- Salomatov Vas.V., Pashchenko S.E.
   Geochemical features of poplar leaf elemental composition in urban areas Yusupov D.V., Rikhvanov L.P.,
- Baranovskaya N.V., Yalaltdinova A.R.
  Investigation of mechanical activation influence on coal fuel combustion
- Kuznetsov A.V., Butakov E.B.
   Relationship of specific absorption factor of oil, natural bitumen and their components in visible spectral region with the parameters of their compositions Antipenko V.R., Petrenko T.V., Bakanova O.S., Ogorodnikov V.D.
- 55 Numerical simulation of turbulent flow and heat transfer in a channel by the spectral element method: spatial resolution effect Ryzhenkov V.O., Ivashchenko V.A., Mullyadzhanov R.I.
- 64 Highlighting the geological hazards of industrial facilities of the deposit «Nezhdaninskoe» Fedorov A.A., Syasko A.A.
  - Petrology, geochemistry and ore mineralization of anorogenic granitoids of Shibelikskii complex in Gorny Altai Gusev A.I.
- 83 Optimization of the switched-reluctance motor active part by the Nelder-Mead method Petrushin A.D., Shevkunova A.V., Kashuba A.V.
- 93 Results of comprehensive studies of diatomite material composition from Irbit deposit Smirnov P.V.
- 105 Application of optical parametric oscillator for remote monitoring of atmosphere in the 3-4 μm spectral range Romanovskii O.A., Sadovnikov S.A., Sukhanov A.Ya., Kharchenko O.V., Yakovlev S.V.

УДК 504.55.054:622(470.6)

# ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЧНОСТИ ЗАКЛАДОЧНОЙ СМЕСИ УЧЕТОМ НАПРЯЖЕННОСТИ ПОРОД

#### Голик Владимир Иванович<sup>1,2</sup>,

v.i.golik@mail.ru

# Лукьянов Виктор Григорьевич<sup>3</sup>,

lukyanov@tpu.ru

- <sup>1</sup> Северо-Кавказский государственный технологический университет, Россия, 362021, г. Владикавказ, ул. Космонавта Николаева, 44.
- <sup>2</sup> Геофизический институт Владикавказского научного центра РАН, Россия, РСО-Алания, 362002, г. Владикавказ, ул. Маркова, 93а.
- <sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

**Актуальность работы** обусловлена стремлением уменьшить затраты на управление состоянием рудовмещающих пород при подземной разработке металлических месторождений скального типа.

**Цель работы:** обоснование технической возможности минимизации прочности твердеющих закладочных смесей при обеспечении безопасности работ и сохранения качества добываемых руд путем учета фактических напряжений.

**Методы исследования:** обзор теории и практики, использование результатов выполненных натурных исследований с привлечением материалов публикаций, моделирование результатов технолого-экономических исследований, резюмирование результатов исследования.

**Результаты.** Систематизированы сведения о взаимодействии естественных полей напряжений и напряжений, возникающих в связи с техногенным вмешательством при подземной разработке месторождений с закладкой пустот твердеющими смесями. Отмечено, что практикой разработки рудных месторождений доказано отсутствие удовлетворительной коррекции между расчетными параметрами напряженности и фактическими, несоответствие их геостатическому закону распределения. Предложена модель увязки качественных показателей добычи руд с состоянием скальных массивов через прочность элементов геомеханической системы. Приведены результаты натурного исследования напряженного состояния массива мощного месторождения, подтверждающие и объясняющие незакономерное распределение напряжений.

**Выводы.** Горный массив и слагающие его породы неоднородны, и напряжения в их элементах с достаточной точностью могут быть определены только инструментально. Фактические напряжения могут не совпадать с их расчетными значениями, испытывая влияние геологических нарушений земной коры. Дифференциация состава закладочных смесей позволяет уменьшить расход цемента на их приготовление за счет учета реального состояния массива, что улучшает технико-экономические показатели технологии при сохранении безопасных условий добычи руд.

#### Ключевые слова:

Технология, твердеющая смесь, массив, напряжение, разработка, месторождение, безопасность, качество, руда, исследование.

#### Введение

Напряжения в рудовмещающем массиве формируются естественным полем напряжений и напряжениями, возникающими в связи с горными работами. Естественное поле напряжений массива формируется гравитационными, тектоническими, гидродинамическими и геотермическими силами. Определяющая роль принадлежит гравитационному и тектоническому силовым полям, действующим в массиве.

Гравитационные и тектонические силы массива реализуются в условиях существующих в нем петрофизических и структурных неоднородностей, которые резко усложняют поля напряжений. Ввиду сложности строения массива, даже в отсутствие значительных тектонических сил, тектоника вызывает перераспределение напряжений, обусловленных гравитационными силами.

В гравитационном поле в массиве выделяют зоны, каждая из которых охватывает верхнюю, нижнюю и расположенную между ними части синклинали. В первой зоне вертикальные составляющие напряжения являются сжимающими, а горизонтальные – растягивающими. Во второй зоне горизонтальные и вертикальные составляющие напряжений являются снижающими. В третьей зоне вертикальные составляющие являются растягивающими, а горизонтальные – снижающими. Вокруг разломов, ориентированных под углом относительно главных нормальных напряжений, формируются зоны разгрузки и концентрации напряжений. Размеры и конфигурация зон зависят от формы разлома и его положения относительно главных напряжений.

У крутых разломов отмечены концентрации напряжений, в 2–6 раз превышающие мощность зоны разлома. Зона разгрузки напряжений более широкая, но степень разгрузки напряжений меньше, чем в предыдущей зоне. Для наклонных и пологих разломов характерна широкая зона пониженных напряжений с невысокой степенью разгрузки. В висячих крыльях разломов максимальными являются горизонтальные напряжения, перпендикулярные разлому, вертикальные напряжения в 1,5-3 раза меньше горизонтальных ( $\gamma$ H). В лежачих крыльях максимальными являются вертикальные напряжения. В краевых частях тектонических блоков формируются зоны повышенной напряженности, во внутренних частях, захватывающих большую часть, – области пониженных напряжений [1].

Измерения напряжений в нетронутых массивах показали, что теоретические представления о формировании силовых полей практикой подтверждаются не всегда. Горизонтальные напряжения, как правило, намного превышают вертикальные.

В массивах месторождений измеренные методом полной разгрузки напряжения нередко не соответствуют геостатическому закону распределения. При разнообразии горно-геологических условий установлено [2]:

- вертикальная составляющая гравитационносилового поля отличается от расчетной в 5 раз;
- главные нормальные напряжения, действующие в горизонтальной плоскости, превосходят вертикальную составляющую в несколько раз. Так, диапазоны изменений абсолютных вели-

чин напряжений в нетронутом массиве месторождений Северного Казахстана на глубинах 100 и 500 м от поверхности составили: вертикальная составляющая 0...32 и 5...54 МПа; горизонтальная составляющая 1,0...20 и 0,7...46 МПа.

Резкие и незакономерные изменения величины и знака напряжений объясняются тем, что гравитационные и тектонические силы реализуются в условиях структурных неоднородностей, которые, при наличии высоких горизонтальных сжимающих напряжений, служат направляющими плоскостями для восходящих и нисходящих движений земной коры. Невозможность корреляции напряжений делает весьма приближенными расчеты, связанные с глубиной работ.

Напряжения в окружающих выработку породах рассчитывают с использованием методов теорий пластичности и упругости среды, Б. Кирша, Д. Шермана и др. Однако в связи с трудностью получения исходных данных для расчетов достоверность их невелика.

При подземной разработке месторождений качественные показатели добычи руд увязаны с состоянием скальных массивов посредством прочности элементов геомеханической системы [3]:

$$\sigma k_{a} = \int_{l_{\min}}^{l_{\max}} fx(d_{x_{1}}, d_{x_{2}}...d_{x_{n}}) \to \Pi,$$
$$R = \int_{l_{\min}}^{l_{\max}} fx(d_{h_{a}} + d_{h_{a}}),$$

где  $\sigma$  – напряжения в зоне влияния выработок, МПа;  $k_{a}$  – коэффициент корректировки напряжений заполнением пустот;  $l_{max}$ ,  $l_{min}$  – пролеты обнажения пород, м;  $x_{1}$ ... $x_{n}$  – технологические, физикомеханические и иные характеристики; П – потери руд, доли ед.; R – разубоживание руд породами, доли ед.;  $h_{\rm s}$  – высота закладочного массива, м;  $h_{\rm s}$  – высота зоны влияния выработок, м.

Отличие предложенной модели состоит в использовании коэффициента корректировки напряжений  $k_3$ . При закладке пустот твердеющими смесями уровень напряжений снижается за счет характеристик материала твердеющей закладки. Степень безопасности технологий разработки месторождений по развитию критических напряжений и деформаций оценивается коэффициентом  $K_1$ [4]:

$$K_1 = f(V_0 - V_3 V_T),$$

где  $V_{\circ}$  – объем образованных в массиве пустот, м<sup>3</sup>;  $V_{\circ}$  – объем заполненных закладкой пустот, м<sup>3</sup>;  $K_{T}$  – коэффициент доли твердеющей закладки при заполнении пустот.

В комплексировании способов управления состоянием массива регулирующую роль играет твердеющая закладка, из которой в массиве создаются искусственные сооружения. Опережающая отработка отдельных участков месторождений разгружает кровлю с передачей опорного давления на искусственные массивы. Нормативная прочность искусственного массива может быть снижена, если подработка ведется выработками ограниченного сечения или с замедлением во времени [5].

При объемном сжатии прочность закладки повышается в 1,5–3 раза, а эффективность работы зависит от соотношения пригрузки массива породами и бокового подпора стенок искусственного массива. Состояние массивов и величина потерь и разубоживания определяются объемом пустот, объемом выданных на поверхность руд и прочностью пород.

#### Результаты и их обсуждение

Гипотезы управления состоянием массива исходят из условия непревышения высоты зоны влияния горных работ по сравнению с глубиной расположения рудного тела:

$$H > \eta h_c$$
,

где H – глубина месторождения от рудного тела до поверхности, м;  $h_c$  – высота зоны влияния пустоты по вертикали, м;  $\eta$  – коэффициент запаса (до 10).

Количество разубоживающей массы пород зависит от феномена заклинивания пород над очистной выработкой в виде плоской или потолкоуступной конструкции.

В соответствии с гипотезой С.В. Ветрова условие устойчивости массива [6]:

$$a = d_1 \left( \frac{R_{\text{cx}}}{KH\gamma} - 1 \right),$$

где a – полупролет свода заклинивания пород, м;  $d_1$  – горизонтальный размер структурного блока пород, м;  $R_{\rm cm}$  – сопротивление горных пород структурного блока сжатию, т/м<sup>2</sup>;  $\gamma$  – объемный вес пород, т/м<sup>3</sup>; *H* – глубина расположения пяты свода самозаклинивания пород, м; *K* – коэффициент запаса при работе людей под породной кровлей.

При разработке мощных месторождений скального типа с блочной структурой образование пустот сопровождается разрушением массива в форме потери сцепления структурных блоков пород. При прочих равных условиях реакция массива на технологическое воздействие зависит от уменьшения зоны влияния пустот путем закладки их твердеющими смесями. При закладке пустот твердеющими смесями разгрузка напряжений стабилизирует состояние массива с уменьшением потерь и разубоживания.

В зависимости от степени деформирования пород в массиве сосуществуют несколько областей разрушения. Вблизи контура возникает зона нарушенных пород с минимальной прочностью. За ней следуют зона ослабленных пород с возрастанием прочности по мере удаления от пустот и зона нетронутых пород (рис. 1).



Рис. 1. Изменение напряжений в областях разрушения пород в окрестностях выработки: 1 – выработка; 2 – зона нарушенных пород с минимальной прочностью; 3 – зона ослабленных пород; 4 – зона нетронутых пород

**Fig. 1.** Change of stress in rock destruction areas within working: 1 is the working; 2 is the area of the destructed rocks with the minimum strength; 3 is the failed rock area; 4 is the unmined rock area

Максимальная сохранность массива обеспечивается при увеличении доли третьей зоны, при котором прочность при одноосном сжатии с учетом времени [7]

$$\sigma_{\rm MII}(t) = k_t [\sigma_{\rm MII} + (\sigma_{\rm MII} - \sigma_{\rm MII})] e^{-at}$$

где  $\sigma_{\text{MII}}$  – предел мгновенной прочности, МПа;  $\sigma_{\text{ДII}}$  – предел длительной прочности, МПа;  $k_t$  – коэффициент тектонической нарушенности; a – параметр аппроксимации; t – время.

Массив представляет собой твердую дискретную среду, несущая способность которой зависит от напряжений в элементах геомеханической системы, и предполагает возможность управления напряжениями посредством ограничения деформаций с помощью закладки пустот твердеющими смесями:

$$\sigma_1 \leq \sigma_2 \leq \sigma_3 = \sigma_H K_1 K_2 K_3 K_4,$$

где  $\sigma_1$  – напряжения в зоне нетронутых пород, МПа;  $\sigma_2$  – напряжения в зоне влияния очистных работ, МПа;  $\sigma_3$  – напряжения в закладочном массиве, МПа;  $\sigma_{\rm H}$  – нормативное сопротивление сжатию закладки, МПа;  $K_1$  – коэффициент неоднородности закладочного массива;  $K_2$  – коэффициент увеличения прочности закладки со временем;  $K_3$  – коэффициент увеличения прочности закладки в массиве;  $K_4$  – коэффициент условий работы.

Максимальные напряжения в системе

$$\sigma_{\max} = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_t,$$

где  $\sigma_t$  – напряжения, создаваемые технологическими процессами, МПа.

Напряжения в результате заполнения пустот твердеющими смесями

$$\sigma_{\rm M} = n_1 \sigma_{n3} + n_2 \sigma_{c3} + n_3 \sigma_{m3} + n_4 \sigma^{\rm oct} = \sum_{1}^{i} n_i \sigma_m^{\rm y},$$

где  $\sigma_{n3}$ ,  $\sigma_{c3}$ ,  $\sigma_{m3}$ ,  $\sigma_{n3}$  – величины подпора, соответственно, прочного, среднепрочного и малопрочного состава твердеющей смесей; *i* – число упрочняющих элементов;  $n_1...n_4$  – массовое число материала в количестве смеси;  $\sigma_m^y$  – прочность смесей.

Управление состоянием массивов сводится к созданию таких условий, при которых исключаются критические напряжения в породах [8]:

$$[\sigma_{\rm H.m}] < \sigma^{\rm oct} < [\sigma^{\rm oct}]_{\rm kput}.$$

Из параметров системы управления массивами наиболее значимы:

- высота распространения зон критических напряжений;
- размеры природных и возводимых в пустотах массивов;
- размеры образуемых в массиве пустот.

Высота зоны распространения критических напряжений

$$H = f[\sigma]_{\text{крит}}^{\text{ост}} > h_{\text{техн}} = f[\sigma]_{\text{техн}},$$

где  $h_{\text{техн}}$  – высота зоны влияния работ, м. Предлагаемая модель управления состоянием массива с разгрузкой от напряжений путем заполнения пустот твердеющими смесями, минимизированная по величине потерь и разубоживания, описывается уравнениями [9]

$$\begin{split} \sigma_1 &\leq \sigma_2 \leq \sigma_3 = \sigma_H K_1 K_2 K_3 K_4; \\ \Pi_{y_T} &= \coprod_{T_{\mathrm{B}}} - \mathfrak{Z}_T - \mathfrak{Y}_{T_{a_T}} - \mathfrak{Y}_{T_{RS}} - \mathfrak{Y}_{T_{RP}} \end{split}$$

где  $\sigma_1$  — напряжения в зоне нетронутых пород, МПа;  $\sigma_2$  — напряжения в зоне влияния очистных работ, МПа;  $\sigma_3$  — напряжения в закладочном массиве, МПа;  $\sigma_{\rm H}$  — нормативное сопротивление сжатию, МПа;  $K_1$  — коэффициент неоднородности закладочного массива;  $K_2$  — коэффициент увеличения прочности закладки со временем;  $K_3$  — коэффициент увеличения прочности закладки в массиве;  $K_4$  — коэффициент условий работы;  $\Pi_{y_7}$  — прибыль от добычи и переработки руды, руб./т;  $\mathbf{H}_{T_8}$  — ценность добытой руды, руб./т;  $\mathbf{3}_7$  — полные затраты на добычу и переработку руды, руб./т;  $\mathbb{Y}_{T_{RS}}$  – ущерб от 1 т разубоживающей массы по контуру блока, руб./т;  $\mathbb{Y}_{T_{RP}}$  – ущерб от переработки 1 т разубоживающей массы внутри блока, руб./т.

Безопасность горных работ, охрана недр и окружающей среды, а также качество товарной продукции в большей мере обеспечиваются при использовании технологий с закладкой выработанного пространства твердеющими смесями. Горногеологическим и гидрогеологическим условиям скальных месторождений в наибольшей мере отвечают камерные системы разработки с заполнением выработанного пространства твердеющей смесью, возможные при добыче практически любых твердых руд. Параметры очистных блоков: высота -60-120 м, длина – до 100 м, ширина равна мощности рудного тела при расположении камер по простиранию залежей и до 20 м при расположении камер вкрест простирания залежей. Прочность твердеющих смесей в подавляющем большинстве случаев 1,0-1,5 [10].

При недостаточной прочности искусственных массивов повышается опасность работ, особенно при нисходящем порядке отработки. При этом даже небольшое разубоживание руды закладочным материалом влияет на показатели ее обогащения [11]. Поэтому в большинстве случаев прочность смеси назначается с запасом. При этом увеличивается стоимость продукта вплоть до дискредитации технологии с закладкой.

При проектировании и эксплуатации месторождений преобладают представления об увеличении напряженности породных массивов с глубиной, поэтому смесь изготавливают без учета фактических напряжений в массиве. Дифференцированный подход к назначению прочности твердеющих закладочных смесей применяется редко, потому что требует экспериментального обоснования. Такое обоснование требует применения специальных способов определения напряженности породных массивов, из которых наиболее точные результаты определения напряжений дает торцевой способ полной разгрузки [12].

Примером исследования напряженного состояния массива мощного месторождения является практика месторождения Маныбай (Северный Казахстан) (рис. 2).

Напряжения пород измеряли на двух замерных станциях горизонтов – 82 и –142 м. Напряжения измеряли в интервале 3,5–6,5 м в призабойной части двух взаимно перпендикулярных горизонтальных скважинах глубиной 6,5 м. Скважины 102 на горизонте –82, –104 и –142 м пробурены перпендикулярно северо-восточной нарушенности, а скважины 103 (горизонт –82 м) и 105 (горизонт –142 м) пробурены перпендикулярно продольной нарушенности.

В каждой скважине проведено по 10–12 разгрузок через 10–20 см по длине скважин с определением напряжения, деформаций и упругих свойств пород. Для каждой скважины, рассматриваемой как точка в массиве, получали значения вертикальной и горизонтальной составляющих поля напряжений в данной точке.



- Рис. 2. Показатели напряженности пород рудовмещающего массива: 42−105 скважины для измерений; −22, −82, −142 отметки горизонтов, м; σ<sub>x</sub>, σ<sub>y</sub>, σ<sub>z</sub> главные напряжения, МПа
- **Fig. 2.** Indicators of rock intensity of ore-containing massif: 42–105 are the wells for measurements; –22, –82, –142 are the marks of horizons, m;  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$  are the main tensions, MPa

Напряжения измеряли во внутренних частях тектонического блока между двумя крупными геологическими разломами, в висячем боку рудной зоны, на горизонте -82 м в диоритах, а на горизонте -142 м в известковистых алевролитах. На горизонте -142 м скважины были пробурены в лежачем крыле мелкого поперечного северо-западного внутриблокового разлома, проходящего вдоль контакта диоритового массива. Скважина 104 была пробурена в 2-3 м от шва разлома, а скважины 105 в 6-7 м от него. На горизонте -82 м скважины пробурены вне зон влияния структурных элементов.

Диориты на горизонте -82 м представляют собой брекчированные породы. Ослабленность их в направлении, перпендикулярном основной нарушенности, сильнее (коэффициент структурного ослабления  $K_0$ =0,311), чем в направлении, продольном нарушенности ( $K_0$ =0,431).

Известковистые алевролиты на горизонте -142 м изменены теми же минералами и подроблены сильнее, чем в диоритах. У пород скважины 104, пробуренной вдоль мелкого внутриблокового разлома, ослабленность оказалась меньше, чем в скважине 105 (0,192), пробуренной вкрест шва разлома, в породах, характеризующихся большей ослабленностью.

Сопоставление результатов изучения состояния массива (таблица) и геолого-маркшейдерского картирования участка месторождения позволяет констатировать, что напряженное состояние массива вызвано действием гравитационных сил и перераспределяющим влиянием разломной структуры месторождения.

Таблица. Средние значения показателей напряженности по скважинам

N⁰ скважин No. of a well		Напряжен Stress	Модуль Module of			
	каса- тельные tangent	верти- кальные vertical	Горизонтальные, $\sigma_x/\sigma_y$ horizontal, $\sigma_x/\sigma_y$	упругости elasticity	сдвига shift	
102	0,28 5,78 6,33		6,33	3,69	0,34	
103	3 1,09 6,25		5,68	4,36	0,28	
104	0,09 3,85		4,02	2,61	0,27	

 Table.
 Average values of indicators of intensity on wells

У плоскостей разломов устанавливаются узкие зоны падения напряжений, за которыми следуют более широкие зоны концентрации напряжений. Во внутренних частях тектонических блоков происходит относительное понижение напряжений. В висячих крыльях разломов максимальными являются горизонтальные напряжения, перпендикулярные плоскостям разломов, вертикальные же напряжения в 1,5–3 раза меньше горизонтальных и равны или превышают γH.

В лежачих крыльях разломов максимальными оказываются вертикальные напряжения. Внутри тектонических блоков горизонтальные и вертикальные напряжения по величине сближаются. Поле напряжений в этих частях оказывается близким к геостатическому. Приближенно можно говорить, что горизонтальные напряжения в массиве, ориентированные перпендикулярно нарушенности и простиранию рудного тела, примерно в 2 раза больше горизонтальных напряжений, действующих в направлении нарушенности и по простиранию рудного тела. Исследования отмечают закономерное влияние структурной неоднородности массива на поле напряжений. Результаты определения напряжений на горизонтах -82 и -142 м согласуются с вышеприведенными закономерностями.

В то же время не подтвердилось различие разноориентированных горизонтальных напряжений: на горизонте -82 м они оказались равными. При анализе изменения напряженности пород с глубиной оценивались скважины 42 и 43 на горизонте –22 м, скважины 102 и 103 на горизонте –82 м, скважины 104 на горизонте – 142 м.

Замерная точка на горизонте – 82 м расположена в диоритах в средней части блока между Главным и Альбитовым разломами, в 80 м к северо-востоку от поперечного внутриблокового контакта осадков и диоритов. На горизонте -22 м замерная точка располагалась в 40 м к юго-западу от разведочной линии УП, в тех же диоритах и в той же структурной позиции. На горизонте -142 м замерная точка располагалась в 25 м к северо-востоку от разведочной линии, в лежачем крыле мелкого поперечного разлома, разграничивающего область развития алевролитов и диоритов. Очевидно, что точки на горизонтах -22 и -82 м сопоставимы по геологическим условиям и результаты измерения напряжений в них могут сравниваться. Точка на горизонте -142 м оказалась в иной позиции, и сравнивать полученные здесь напряжения с напряжениями на горизонтах -22 и -82 м неправомерно.

На горизонте -22 м вертикальная составляющая напряжений ( $\sigma_z$ ) оказалась равной 5,0 МПа, горизонтальная перпендикулярная нарушенности ( $\sigma_v$ ) – 7,0 МПа, горизонтальная продольная нарушенности ( $\sigma_r$ ) – 3,5–4,0 МПа. На горизонте –82 м напряжения составили: ( $\sigma_{z}$ )=6,0 МПа, ( $\sigma_{z}$ )=6,3 МПа, ( $\sigma_r$ )=6,7 МПа. Приращение вертикальных напряжений на горизонте -82 м, в сравнении с горизонтом -22 м, - 1,0 МПа, что в 2 раза больше напряжения, создаваемого массой столба пород, -2,8 МПа. Горизонтальные напряжения ( $\sigma_{\gamma}$ ) незначительно уменьшились, а ( $\sigma_x$ ) возросли почти на 50 % и стали равными ( $\sigma_{\gamma}$ ). При сравнении напряженности пород на горизонте -22 и 82 м можно отметить некоторое увеличение напряженности пород с глубиной.

На горизонте -142 м вертикальная и горизонтальная составляющие напряжений оказались ниже измеренных значений на горизонте -82 м и даже на горизонте -22 м. Это объясняется тем, что замерная точка на горизонте -142 м была размещена в непосредственной близи (2-6 м) от шва мелкого поперечного внутриблокового разлома в зоне понижения напряжений, который повлиял на распределение напряжений.

Применение разнопрочных смесей в горном производстве для закладки выработанного пространства в последние годы получило широкое распространение. Как правило, для закладки нижней части камеры применяют более прочную смесь, чем в среднем по блоку. Недостатком этого является то, что прочность смеси для камеры выбирается без учета фактического состояния массива. Поэтому выбранный с запасом прочности состав смеси может быть подан в более устойчивую часть блока, а неустойчивый участок заполнен менее прочным составом смеси. При этом предполагается, что заполняемая смесью камера находится в условиях равномерного объемного сжатия. Кроме неоправданного исхода закладочных материалов при этом осложняются условия дальнейшей отработки месторождения [13].

Сокращение расхода цемента достигается тем, что состав твердеющей смеси для различных участков камеры по ее высоте выбирается с учетом фактического напряженного состояния массива, которое определяется одним из известных методов. Для участков блока с повышенной концентрацией напряжений используется упрочненный состав, а для участков менее напряженных пород применяют твердеющие смеси меньшей прочности [14].

Для реализации этой концепции необходимы опытно-промышленные работы. До начала работ в камере бурят скважины, с помощью которых измеряют напряжения во вмещающих породах. Для участков с максимальной концентрацией напряжений при одинаковых пролетах обнажений подается закладка такой прочности, которая обеспечивает устойчивость стенок. Для относительно разгруженных от напряжений участков прочность закладки принимается минимальной.

Критерием для выбора прочности твердеющей смеси является условие

$$\sigma_{_{3}}=k\sigma_{_{M}},$$

где  $\sigma_{s}$  – прочность закладочной смеси;  $\sigma_{M}$  – величина измеренных в массиве напряжений; k – коэффициент, учитывающий свойства закладочной смеси.

Дифференциация состава закладочных смесей на основании учета реального состояния массива в соответствующих условиях может существенно улучшить технико-экономические показатели горного предприятия при сохранении безопасности

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Котенко Е.А, Голик В.И., Хадонов З.М. Управление технологическими комплексами при разработке рудных месторождений. – Владикавказ: Терек, 2000. – 290 с.
- Сидоров Д.В. Научно-методическое обоснование параметров податливых междукамерных целиков при камерно-столбовой системе разработки удароопасных рудных месторождений на больших глубинах // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2013. – № 12. – С. 67–73.
- Формирование зон концентрации высоких напряжений при разработке месторождений с гравитационно-тектоническим исходным напряженным состоянием массива горных пород / В.А. Еременко, Л.Н. Гахова, В.Н. Лушников, Е.Н. Есина, Е.Н. Семенякин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2013. – № 9. – С. 56–62.
- Ляшенко В.И. Природоохранные технологии освоения сложноструктурных месторождений полезных ископаемых // Маркшейдерский вестник. – 2015. – № 1. – С. 10–15.
- Dold B., Weibel L. Biogeometallurgical pre-mining characterization of ore deposits: an approach to increase sustainability in the mining process // Environmental Science and Pollution Research. - 2013. - V. 20. - № 11. - P. 7777-7786.
- Ветров С.В. Допустимые размеры обнажений горных пород при подземной разработке руд. – М.: Наука, 1975.– 270 с.

работ, о чем свидетельствует опыт рудников уранодобывающей отрасли СССР прошлого века и технологически развитых стран зарубежья [15].

Возможность снижения требований к прочности искусственных массивов из твердеющих смесей позволяет вовлечь в производство омертвленные запасы хвостов добычи и обогащения [16–18]. В последние годы полная утилизация хвостов после извлечения из них металлов стала возможной с развитием новых технологий, например механохимическое выщелачивание в дезинтеграторе [19–20].

#### Выводы

- Состояние рудовмещающих массивов определяется природной прочностью и временем техногенного воздействия, а оптимальное управление массивами обеспечивается их разгрузкой от высоких напряжений путем заполнения пустот твердеющими смесями с оптимальной нормативной прочностью.
- При определении нормативной прочности смесей расчетные значения напряжений могут не совпадать с фактическими напряжениями, испытывая влияние геологических нарушений, поэтому при назначении параметров погашения должна учитываться оцениваемая инструментально геомеханическая ситуация.
- Дифференциация нормативной прочности закладочных смесей позволяет уменьшить расход цемента на их приготовление за счет учета реального состояния массива, что улучшает технико-экономические показатели технологии при сохранении безопасных условий добычи руд, компенсируя увеличение затрат на закладку пустот твердеющими смесями.
- Rollins K., Zekkos D. Geotechnical Engineering State of the Art and Practice // Keynote Lectures from Geo Congress. Geotechnical Special Publication. – 2012. – № 226. – P. 832–900.
- Finding zones of stress concentrations and seismic events in deep ore mining affected by high horizontal stresses / V. Eremenko, A. Eremenko, L. Gakhova, I. Klishin // Sixth International Seminar on Deep and High Stress Mining 2012. – Perth, Australia, 8–30 March 2012. – P. 443–450.
- Голик В.И. Природоохранные технологии разработки рудных месторождений. – М.: Инфра-М, 2014. – 190 с.
- Study on rock mechanics in deep mining engineering / He Manchao, Xie He-ping, Peng Su-ping, et al. // Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering. - 2005. - № 16. -P. 2804-2813.
- Wittke W. Rock Mechanics Based on an Anisotropic Jointed Rock Model (AJRM). – US: Wilhelm Ernst & Son, 2014. – 903 p.
- Golik V., Komashchenko V., Morkun V. Geomechanical terms of use of the mill tailings for preparation // Metallurgical and Mining Industry. - 2015. - № 4. - P. 321-324.
- Геомеханический анализ влияния извлечения калийной руды на безопасность горных работ / А.А. Барях, Е.К. Котляр, Н.А. Самоделкина, Е.А. Телегина // Горный журнал. – 2015. – № 11. – С. 89–94.

- Golik V., Komashchenko V., Morkun V. Feasibility of using the mill tailings for preparation of self-hardening mixtures // Metallurgical and Mining Industry. – 2015. – № 3. – P. 38–41.
- Gattinoni P., Pizzarotti E.M., Scesi L. Engineering Geology for Underground Works. - Springer, 2014. - 312 p.
- 16. The challenges of reusing mining and mineral-processing wastes / Bian Zhengfu, Miao Xiexing, Shaogang Lei, Chen Shen-en, Wang Wenfeng, Struthers S. // Science. - 2012. - V. 337. -№ 6095. - P. 702-703.
- Gridley N.C., Salcedo L. Cemented paste production provides opportunity for underground ore recovery while solving tailings disposal needs. - Perth: Australian Centre for Geomechanics, 2011. - 431 p.
- Packey D.J. Multiproduct mine output and the case of mining waste utilization // Resource Policy. - 2012. - V. 37. - № 1. -P. 104-108.
- Golik V., Komashchenko V., Morkun V. Innovative technologies of metal extraction from the ore processing mill tailings and their integrated use // Metallurgical and Mining Industry. – 2015. – № 3. – P. 49–52.
- Metal extraction in the case of non-waste disposal of enrichment tailings / V. Golik, V. Komashchenko, V. Morkun, O. Burdzieva // Metallurgical and Mining Industry. - 2015. - № 10. -P. 213-217.

Поступила 25.04.2016 г.

#### Информация об авторах

*Голик В.И.*, доктор технических наук, профессор кафедры горного дела Северо-Кавказского государственного технологического университета; главный научный сотрудник Геофизического института Владикавказского научного центра РАН.

**Лукьянов В.Г.**, доктор технических наук, профессор кафедры транспорта и хранения нефти и газа Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 504.55.054:622(470.6)

## OPTIMIZATION OF FILLING MIXTURE STRENGTH CONSIDERING ROCK INTENSITY

#### Vladimir I. Golik<sup>1,2</sup>,

v.i.golik@mail.ru

# Victor G. Lukyanov<sup>3</sup>,

lukyanov@tpu.ru

- North Caucasus State Technical University,
   44, Cosmonaut Nikolayev street, Vladikavkaz, 362021, Republic of North Ossetia-Alania, Russia;
- <sup>2</sup> Geophysical Institute of Vladikavkaz Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 93a, Markov street, Vladikavkaz, 362002, Republic of North Ossetia-Alania, Russia.
- <sup>3</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

**The relevance** of the research is caused by the tendency to reduce the cost of managing the state of water-bearing rocks in underground mining of metal deposits of rock type.

**The aim** of the research is to study the technical possibilities of minimizing strength of hardening filling mixtures while ensuring the safety of operations and maintain the quality of ore mined by taking into account the actual stresses.

**Methods:** a review of theory and practice, using the results of field studies carried out with the involvement of material publications, simulation of the results of technological and economic research, summarizing the results of the study.

**Results.** The authors have systematized the information on interaction of natural stress fields and the stress arising from man-made intervention in underground mining with laying voids with hardening mixtures. It is noted that the practice of ore deposits exploration proved the absence of satisfactory adjustment between the design parameters and actual strength, their discrepancy to geostatic distribution law. The authors proposed the model of relationship between quality figures of ore production and the state of rock arrays by the strength of geomechanical system elements. The paper introduces the results of field studies of a powerful deposit array stress state, confirming and explaining the irregular stress distribution.

**Conclusions.** Mountain massif and the rocks composing it are heterogeneous and stress in their elements may be determined adequately only instrumentally. The actual voltage can differ from the calculated values, being affected by geological faults of the crust. Differentiation of the filling mixture composition allows reducing the consumption of cement for their preparation taking into account the real state of the array. This improves the technical and economic indicators of technique while maintaining a safe conditions of ore production.

#### Key words:

Technology, hardening mixture, array, voltage, design, field, safety, quality, ore, exploration.

#### REFERENCES

- Kotenko E.A., Golik V.I., Khadonov Z.M. Upravlenie tekhnologicheskimi kompleksami pri razrabotke rudnykh mestorozhdeny [Technological systems management in development of ore deposits]. Vladikavkaz, Terek Publ., 2000. 290 p.
- Sidorov D.V. Scientifically-methodical substantiation of parameters of compliant interchamber pillars in chamber-and-pillar system of development of bump hazardous ore deposits at great depths. *Mining analytic information bulletin*, 2013, no. 12, pp. 67-73. In Rus.
- 3. Eremenko V.A., Gakhova L.N., Lushnikov V.N., Esin E.N., Semenyakin E.N. Formation of high stress concentration areas when developing the fields with gravity-tectonic original stress state of the rock. *Mining analytic information bulletin*, 2013, no. 9, pp. 56–62. In Rus.
- Lyashenko V.I. Prirodookhrannye tekhnologii osvoeniya slozhnostrukturnykh mestorozhdeny poleznykh iskopaemykh [Environmental technology of developing complex structure mineral deposits]. Surveying magazine, 2015, no. 1, pp. 10–15.
- Dold B., Weibel L. Biogeometallurgical pre-mining characterization of ore deposits: An approach to increase sustainability in the mining process. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, vol. 20, no. 11, pp. 7777–7786.

- 6. Vetrov S.V. Dopustimye razmery obnazheniy gornykh porod pri podzemnoy razrabotke rud [Acceptable sizes of rocks explosure in underground ore mining]. Moscow, Nauka Publ., 1975. 270 p.
- Rollins K., Zekkos D. Geotechnical Engineering State of the Art and Practice. Keynote Lectures from Geo Congress. *Geotechnical* Special Publication, 2012, no. 226, pp. 832–839.
- Eremenko V., Eremenko A., Gakhova L., Klishin I. Finding zones of stress concentrations and seismic events in deep ore mining affected by high horizontal stresses. *Sixth International Seminar* on Deep and High Stress Mining 2012. Perth, Australia, 8–30 March 2012, pp. 443–450.
- Golik V.I. Prirodookhrannye tekhnologii razrabotki rudnkyh mestorozhdeny [Environmental technology of exploring ore deposits]. Moscow, INFRA-M, 2014. 190 p.
- He Man-chao, Xie He-ping, Peng Su-ping Study on rock mechanics in deep mining engineering. *Chinese Journal of Rock Mecha*nics and Engineering, 2005, no. 16, pp. 2804–2813.
- 11. Wittke W. Rock Mechanics Based on an Anisotropic Jointed Rock Model (AJRM). US, Wilhelm Ernst & Son, 2014. 903 p.
- Golik V., Komashchenko V., Morkun V. Geomechanical terms of use of the mill tailings for preparation. *Metallurgical and Mining Industry*, 2015, no. 4, pp. 321–324.
- Baryakh A.A., Kotlyar E.K., Samodelkina N.A., Telegina E.A. Geomechanical analysis of potash ore extraction impact on mining safety. *Mining Journal*, 2015, no. 11, pp. 89–94. In Rus.

- Golik V., Komashchenko V., Morkun V. Feasibility of using the mill tailings for preparation of self-hardening mixtures. *Metallurgical and Mining Industry*, 2015, no. 3, pp. 38–41.
- Gattinoni P., Pizzarotti E.M., Scesi L. Engineering Geology for Underground Works. Springer, 2014. pp. 312–320.
- Bian Zhengfu, Miao Xiexing, Shaogang Lei, Chen Shen-en, Wang Wenfeng, Struthers Sue. The challenges of reusing mining and mineral-processing wastes. *Science*, 2012, vol. 337, no. 6095, pp. 702-703.
- Gridley N.C., Salcedo L. Cemented paste production provides opportunity for underground ore recovery while solving tailings disposal needs. Perth, Australian Centre for Geomechanics, 2011. 431 p.
- Packey D.J. Multiproduct mine output and the case of mining waste utilization. *Resource Policy*, 2012, vol. 37, no. 1, pp. 104-108.
- Golik V., Komashchenko V., Morkun V. Innovative technologies of metal extraction from the ore processing mill tailings and their integrated use. *Metallurgical and Mining Industry*, 2015, no. 3, pp. 49–52.
- Golik V., Komashchenko V., Morkun V., Burdzieva O. Metal extraction in the case of non-waste disposal of enrichment tailings. Metallurgical and Mining Industry, 2015, no. 10, pp. 213–217.

Received: 25 April 2016.

#### Information about the authors

*Vladimir I. Golik*, Dr. Sc., professor, North Caucasus State Technical University; Chief Researcher, Geophysical Institute of Vladikavkaz Scientific Center of the Russian Academy of Sciences.

Victor G. Lukyanov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 536.24

# ТЕРМООБРАБОТКА УГОЛЬНОГО СЛОЯ СВЧ-ЭНЕРГИЕЙ: АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛОСБРОСА II И III РОДА

Саломатов Владимир Васильевич<sup>1</sup>,

vvs@itp.nsc.ru

Карелин Вадим Александрович<sup>2</sup>,

vad2hen@mail.ru

Заворин Александр Сергеевич<sup>3</sup>,

zavorin@tpu.ru

Саломатов Василий Владимирович<sup>1</sup>,

vvsalomatov@mail.ru

## Пащенко Сергей Эдуардович<sup>2</sup>,

pashenko-ecolog@yandex.ru

- <sup>1</sup> Институт теплофизики СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1.
- <sup>2</sup> Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет, Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2.
- <sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

**Актуальность работы** связана с необходимостью научного обоснования параметров технологии СВЧ-воздействия на уголь, прежде всего, в процессах сушки, термической подготовки, интенсификации горения и др. Как показывают эксперименты, применение микроволнового излучения позволяет снизить выброс вредных веществ при сжигании угля, повысить энергоэффективность, уменьшить технологическое время и т. д. Для получения оптимальных режимов СВЧ-обработки весьма востребованным является поиск теоретических подходов. В частности, инженерная практика требует аналитических решений по термообработке угольных массивов, что и было выполнено в данной работе.

**Цель работы:** построение строгих аналитических решений задач нагрева угольного слоя микроволновым излучением в условиях теплосброса II и III рода, позволяющих провести параметрический анализ СВЧ-воздействия, а также найти наивыгоднейшие режимы нагрева угольного слоя.

**Методы исследования.** Задачи нагрева угольного слоя микроволновым излучением с граничными условиями II и III рода были поставлены с рядом упрощений, таких как постоянство теплофизических и электрофизических свойств материала, их изотропность, одномерность. При воздействии СВЧ происходит объемное поглощение тепла с появлением объемных источников тепла, которые в данной задаче моделировались по закону Бугера. В ходе решения была найдена новая зависимая переменная, трансформирующая граничные условия в однородные и упрощающая поиск самого решения. В результате основная система уравнений была разбита на две подсистемы, а итоговое решение было найдено методом суперпозиции решений этих двух подзадач.

**Результаты.** Найдены аналитически строгие зависимости распределения температуры по сечению и времени для угольного слоя, нагреваемого микроволновым излучением, в условиях несимметричного теплоотвода II и III рода по граничным поверхностям. Приведенные решения являются основой для получения оптимальных параметров технологии СВЧ-нагрева, инструментом для уменьшения разброса температурного поля от требуемого распределения температуры внутри слоя. С их помощью оперативно определяются: значение и координата максимальной температуры внутри угольного массива, терморазрушающие напряжения, предельные значения сбрасываемых тепловых потоков и др.

#### Ключевые слова:

Уравнение теплопроводности Фурье, уголь, микроволновая энергия, закон Бугера, смешанные граничные условия, тепловой режим, теплоотвод.

#### Введение

В последнее время наряду с традиционными технологиями нагрева материалов, связанными с передачей тепла с поверхности во внутренние слои за счет теплопроводности, все больший интерес вызывает специфичный вид нагрева СВЧ-излучением диэлектриков, к которым относится и уголь. Связано это с тем, что в данном режиме нагрев обусловлен действием объемных источников энергии, формирующихся внутри материала за счет поглощения микроволнового излучения и позволяющих в том числе равномерно прогревать материал. Это дает возможность избежать таких недостатков традиционных методов, как перегрев, недогрев, а также значительно ускоряют сам процесс нагрева. Важное преимущество СВЧ-нагрева – *me*- пловая безынерционность, т. е. возможность практически мгновенного включения и выключения теплового воздействия на обрабатываемый материал. Отсюда высокая точность регулировки процесса нагрева и его воспроизводимость. Достоинством СВЧ-нагрева является также принципиально высокий КПД преобразования СВЧ-энергии в тепловую, выделяемую в объеме нагреваемых тел. Теоретическое значение этого КПД близко к 100 %. Также несомненными преимуществами обладают СВЧ-сушка, СВЧ-плавление, СВЧ-горение и ряд других процессов.

В настоящее время имеется целый ряд фундаментальных экспериментальных и теоретических работ о нагреве микроволновым излучением различных материалов, включая уголь. Среди работ по изучению воздействия СВЧ-излучения к наиболее значимым можно отнести теоретические исследования [1–7]. Также с использованием различных установок были реализованы экспериментальные работы о СВЧ-нагреве диэлектрических материалов [8-17]. Математическое моделирование электромагнитных и тепловых полей при СВЧ-нагреве диэлектрических сред выполнили В.И. Анфиногентов, Г.А. Морозов, Т.К. Гараев и др. специалисты Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева [18, 19]. В Иркутском государственном техническом университете Н.П. Коноваловым, П.Н. Коноваловым, В.В. Федчишиным, А.А. Хайдуровой проводились экспериментальные исследования по повышению технических характеристик бурого угля воздействием СВЧ-излучения [20, 21]. Полученные в перечисленных работах результаты вносят весомый вклад в данную проблематику, но полностью не закрывают потребности микроволной обработки материалов. Требуется дальнейшее развитие этого направления исследований, включая, в частности, поиск аналитически строгих зависимостей нагрева материала энергией СВЧ-излучения.

Для того чтобы найти оптимальные параметры СВЧ-нагрева, максимальные температуры, предельно допустимые тепловые потоки и другие параметры, наиболее эффективен теоретический подход. Интерес представляют, прежде всего, строгие аналитические решения, так как с их помощью можно оперативно и с высокой точностью оценить параметры СВЧ-воздействия на материал.

Данная статья является продолжением работы [22] тех же авторов, в которой приведены решения для задачи микроволнового нагрева со смешанными условиями теплоотвода I и II рода. Рассмотрены более сложные смешанные несимметричные условия II и III рода, что привело к определенным трудностям при построении итоговых решений.

#### Математическая постановка задач и построение их решений

Приведем две задачи из этого класса: Задача 1. Схема задачи приведена на рис. 1.



**Рис. 1.** Схема микроволнового нагрева угольного слоя с граничными условиями II и III рода

*Fig. 1.* Scheme of microwave heating of coal layer with boundary conditions of II and III order

Система уравнений микроволнового нагрева угольного слоя:

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} + \frac{q_{v_0}}{c\rho} e^{-kx}, \qquad (1.1)$$

$$T(x,0) = f(x),$$
 (1.2)

$$\lambda \frac{\partial T(0,t)}{\partial x} = \alpha_1 [T(0,t) - T_{c_1}(t)], \qquad (1.3)$$

$$\lambda \frac{\partial T(\delta, t)}{\partial x} = q_2(t), \qquad (1.4)$$

где T(x,t) – текущая температура, К; x – поперечная координата, м; t – время, с; a – температуропроводность, м<sup>2</sup>/с; c – удельная теплоемкость, Дж/кг-К; k – коэффициент поглощения в законе Бугера, 1/м;  $\lambda$  – теплопроводность угля, Вт/м-К;  $T_{c1}(t)$  – переменная по времени температура окружающей среды, К;  $q_2(t)$  – нестационарная плотность теплового потока на нижней поверхности, Вт/м<sup>2</sup>;  $\alpha_1$  – коэффициент теплоотдачи на верхней поверхности, Вт/м<sup>2</sup>-К;  $q_{v0}$  – максимальное значение внутреннего источника тепла, Вт/м<sup>3</sup>.

Данная система введением новой зависимой переменной:

$$u(x,t) = T(x,t) - T_{c_1}(t) - \frac{q_2(t)}{2\delta\lambda}x^2,$$
 (1.5)

приводится к более простой системе уравнений с однородными граничными условиями:

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = a \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} + q(x,t), \qquad (1.6)$$

$$u(x,0) = F(x),$$
 (1.7)

$$\lambda \frac{\partial u(0,t)}{\partial x} = \alpha_1 u(0,t), \qquad (1.8)$$

$$\lambda \frac{\partial T(\delta, t)}{\partial x} = 0, \tag{1.9}$$

где

$$q(x,t) = \frac{q_{v_0}}{c\rho} e^{-kx} - T_{c_1}'(t) - \frac{q_2'(t)}{2\delta\lambda} x^2 + \frac{q_2(t)}{\delta\lambda}$$

новое распределение источников тепла; ' – первая производная по времени;

$$F(x) = f(x) - T_{c_1}(0) - \frac{q_2(0)}{2\delta\lambda}x^2$$

- новое начальное распределение температуры.

Новую систему с неоднородным уравнением (1.6) и неоднородным начальным условием (1.7) можно разбить на две [1]. Решение будет иметь следующий вид:  $u(x,t)=u_1(x,t)+u_2(x,t)$ , для каждой части которого должны выполняться следующие уравнения:

для  $u_1$ 

$$\frac{\partial u_1(x,t)}{\partial t} = a \frac{\partial^2 u_1(x,t)}{\partial x^2} + q(x,t), \qquad (1.10)$$

$$u_1(x,0) = 0, \tag{1.11}$$

и для *u*<sub>2</sub>

$$\frac{\partial u_2(x,t)}{\partial t} = a \frac{\partial^2 u_2(x,t)}{\partial x^2},$$
 (1.12)

$$u_2(t) = F(x),$$
 (1.13)

при «старых» граничных условиях (1.8), (1.9).

Для решения каждой системы нужно найти собственные значения и собственные функции однородной задачи.

Будем искать функции  $u_i$  в следующем виде:

$$u_i(x,t) = \psi_i(x)\varphi_i(t).$$

Далее находим собственные значения  $\gamma_k$  и собственные функции  $\psi_i(x)$  однородной задачи, что приводит к двум уравнениям:

$$\varphi_{i}'(t) + (\sqrt{\alpha}\gamma)^{2}\varphi_{i}(t) = 0,$$
 (1.14)

$$\psi_i''(x) + \gamma^2 \psi_i(x) = 0.$$
 (1.15)

Решения для  $\psi_i(x)$  в общем виде выражаются следующим образом:

$$\psi_i(x) = c_1 \sin(\gamma x) + c_2 \cos(\gamma x).$$

Подставляя их в граничные условия, находим:

1) 
$$c_1 = \frac{\alpha_1}{\lambda \gamma} c_2$$
,

2)  $\operatorname{ctg}(\gamma\delta) = \frac{\lambda}{\alpha_1}\gamma$  – из этого уравнения вычисля-

ются собственные значения  $\gamma_k$ .

Собственные функции выражаются следующим образом:

$$\psi_n(x) = \cos(\gamma_n x) + \frac{\alpha_1}{\lambda \gamma_n} \sin(\gamma_n x),$$
$$\varphi_n(x) = a_n e^{-(\sqrt{a\gamma_n})^2 t},$$

где  $a_n$  – члены ряда Фурье.

Этого достаточно, чтобы найти частные решения второй задачи (для  $u_2$ ):

$$u_{2n} = a_n e^{-(\sqrt{a\gamma_n})^2 t} \left( \cos(\gamma_n x) + \frac{\alpha_1}{\lambda \gamma} \sin(\gamma_n x) \right)$$

Далее составим ряд:

$$u_2 = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-(\sqrt{a\gamma_n})^2 t} \bigg( \cos(\gamma_n x) + \frac{\alpha_1}{\lambda \gamma_n} \sin(\gamma_n x) \bigg).$$

Коэффициенты  $a_n$  можно найти из начального условия (1.13):

$$F(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \left[ \cos(\gamma_n x) + \frac{\alpha_1}{\lambda \gamma_n} \sin(\gamma_n x) \right].$$

Это есть разложение заданной функции в тригонометрический ряд Фурье по собственным функциям. Сами коэффициенты разложения находятся по формуле

$$a_n = \frac{1}{\left\|\varphi_n\right\|^2} \int_a^b r(\xi) F(\xi) \varphi_n(\xi) d\xi,$$

где  $\varphi_n(\xi)$  – собственная функция

$$\cos(\gamma_n x) + \frac{\alpha_1}{\lambda \gamma_n} \sin(\gamma_n x);$$

 $r(\xi)$  – весовая функция (в данном случае равная 1). Пределы интегрирования:  $a=0, b=\delta$ .

$$\|\varphi_n\|^2 = \int_0^{\delta} \left(\cos(\gamma_n x) + \frac{\alpha_1}{\lambda \gamma_n} \sin(\gamma_n x)\right)^2 dx =$$
$$= \frac{1}{4\gamma_n \left[ \frac{2\gamma_n \delta(1 + a^2) + (1 - a^2) \sin(2\gamma_n \delta)}{-4a(\cos(2\gamma_n \delta) - 1)} \right]},$$

где  $\dot{a} = \frac{\alpha_1}{\lambda \gamma_n}$ .

Далее выражаем искомую функцию в следующем виде:

$$u_{2}(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\|\varphi_{n}\|^{2}} e^{-(\sqrt{a}\gamma_{n})^{2}t} \left[ \cos(\gamma_{n}x) + \frac{\alpha_{1}}{\lambda\gamma_{n}} \sin(\gamma_{n}x) \right] \times \int_{0}^{\delta} F(\xi) \left[ \cos(\gamma_{n}\xi) + \frac{\alpha_{1}}{\lambda\gamma_{n}} \sin(\gamma_{n}\xi) \right] d\xi.$$

Для поиска решения системы (1.10)-(1.11) относительно  $u_1$  воспользуемся применимой в данном случае теоремой Стеклова VI [1].

В итоге имеем:

$$u_1(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\|\varphi_n\|^2} \left[ \cos(\gamma_n x) + \frac{\alpha_1}{\lambda \gamma_n} \sin(\gamma_n x) \right] \times \\ \times \int_{0}^{t} \int_{0}^{\delta} e^{-(\sqrt{\alpha}\gamma_n)^2(t-\tau)} q(\xi,\tau) \left[ \cos(\gamma_n \xi) + \frac{\alpha_1}{\lambda \gamma_n} \sin(\gamma_n \xi) \right] d\xi d\tau.$$

Окончательное решение u(x,t) выглядит так:

$$u(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\|\varphi_n\|^2} \begin{bmatrix} \cos(\gamma_n x) + \\ + \frac{\alpha_1}{\lambda \gamma_n} \sin(\gamma_n x) \end{bmatrix} \times \\ \times \int_0^t \int_0^{\delta} e^{-(\sqrt{\alpha}\gamma_n)^2(t-\tau)} \times \\ \times q(\xi,\tau) \begin{bmatrix} \cos(\gamma_n \xi) + \frac{\alpha_1}{\lambda \gamma_n} \sin(\gamma_n \xi) \end{bmatrix} d\xi d\tau + \\ + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\|\varphi_n\|^2} e^{-(\sqrt{\alpha}\gamma_n)^2 t} \begin{bmatrix} \cos(\gamma_n x) + \\ + \frac{\alpha_1}{\lambda \gamma_n} \sin(\gamma_n x) \end{bmatrix} \times \\ \times \int_0^{\delta} F(\xi) \begin{bmatrix} \cos(\gamma_n \xi) + \frac{\alpha_1}{\lambda \gamma_n} \sin(\gamma_n \xi) \end{bmatrix} d\xi.$$
(1.16)

После возвращения к исходным переменным получаем итоговое решение системы (1.1)-(1.4):

$$T(x,t) = T_{c_{1}}(t) + \frac{q_{2}(t)}{2\delta\lambda}x^{2} +$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\|\varphi_{n}\|^{2}} [\cos(\gamma_{n}x) + \frac{\alpha_{1}}{\lambda\gamma_{n}}\sin(\gamma_{n}x)] \times$$

$$\times \int_{0}^{t} \int_{0}^{\delta} e^{-(\sqrt{a\gamma_{n}})^{2}(t-\tau)} \begin{cases} \frac{q_{v_{0}}}{c\rho} e^{-k\xi} - T_{c_{1}}'(\tau) - \\ -\frac{q'(\tau)}{2\delta\lambda}\xi^{2} + \frac{q_{2}(\tau)}{\delta\lambda} \end{cases} \times$$

$$\times [\cos(\gamma_{n}\xi) + \frac{\alpha_{1}}{\lambda\gamma_{n}}\sin(\gamma_{n}\xi)]d\xi d\tau +$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\|\varphi_{n}\|^{2}} e^{-(\sqrt{a\gamma_{n}})^{2}t} \begin{bmatrix} \cos(\gamma_{n}x) + \\ +\frac{\alpha_{1}}{\lambda\gamma_{n}}\sin(\gamma_{n}x) \end{bmatrix} \times$$

$$\times \int_{0}^{\delta} \left\{ f(\xi) - T_{c_{1}}(0) - \frac{q_{2}(0)}{2\delta\lambda}\xi^{2} \right\} \times$$

$$\times [\cos(\gamma_{n}\xi) + \frac{\alpha_{1}}{\lambda\gamma_{n}}\sin(\gamma_{n}\xi)]d\xi. \qquad (1.17)$$

Ниже приведены расчетные графики распределения температуры по глубине слоя и в отдельных областях угольного слоя по времени, построенные по выведенным формулам. Рис. 2 демонстрирует распределение температуры по глубине слоя при значении числа Фурье, равном 0,35. При таком значении времени достаточно ограничится лишь первым членом ряда. Как видно из расчетов, наибольшая температура достигается в плоскости, несколько заглубленной в угольном массиве. Также с помощью полученного решения можно отследить временные изменения в интересующих нас сечениях (рис. 3): зону максимальной температуры, температуру в центре, на поверхности и др. На основе этих данных могут быть оценены терморазрушающие напряжения, момент зажигания и др. параметры. Из графиков распределения температуры наблюдается выход к стационарному состоянию, когда тепло, отводимое от слоя, сравнивается с теплом, выделяемым источником.



ис. 5. Бременная зависимость температуры в разных сечениях угольного слоя: 1 – максимальная температура по слою; 2 – температура в центре; 3 – температура на поверхности

**Fig. 3.** Time dependence of temperature in different sections of the coal layer: 1 is the maximum temperature of the layer; 2 is the temperature in the center; 3 is the surface temperature

Далее перейдем к решению второй задачи из этого класса с граничными условиями, измененными, по сравнению с первой задачей, на противоположные по поверхностям теплосброса.

Задача 2. Схема задачи приведена на рис. 4.



- **Рис. 4.** Схема микроволнового нагрева угольного слоя со смешанными граничными условиями II и III рода
- Fig. 4. Scheme of microwave heating of coal layer with mixed boundary conditions of II and III order

Система уравнений микроволнового нагрева угольного слоя:

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} + \frac{q_{v_0}}{c\rho} e^{-kx}, \qquad (2.1)$$

$$T(x,0) = f(x),$$
 (2.2)

$$-\lambda \frac{\partial T(0,t)}{\partial x} = q_1(t), \qquad (2.3)$$

$$\lambda \frac{\partial T(\delta, t)}{\partial x} = \alpha_2 [T(\delta, t) - T_{c_2}(t)].$$
(2.4)

Данная система упрощается введением новой подстановки:

$$u(x,t) = T(x,t) - T_{c_2}(t) - \frac{q_1(t)}{\lambda} \left( x - \frac{x^2}{2\delta} - \frac{\delta}{2} \right), \quad (2.5)$$

и приводится к системе уравнений относительно u(x,t) с однородными граничными условиями

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = a \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} + q(x,t), \qquad (2.6)$$

$$u(x,0) = F(x),$$
 (2.7)

$$\lambda \frac{\partial u(0,t)}{\partial x} = 0, \qquad (2.8)$$

$$\lambda \frac{\partial T(\delta, t)}{\partial x} = \alpha_2 u(\delta, t), \qquad (2.9)$$

где

$$q(x,t) = \frac{q_{v_0}}{c\rho} e^{-kx} - T_{c_2}'(t) - \frac{q_1'(t)}{\lambda} \left( -x + \frac{x^2}{2\delta} + \frac{\delta}{2} \right) + \frac{q_1}{\lambda\delta}$$

 новое распределение источников тепла; ' – знак первой производной по времени;

$$F(x) = f(x) - T_{c_2}(0) - \frac{q_1(0)}{\lambda} \left( -x + \frac{x^2}{2\delta} + \frac{\delta}{2} \right)$$

- новое начальное распределение температуры.

Новую систему с неоднородным основным уравнением (2.6) и неоднородным начальным условием (2.7) можно разбить на две [1], если искать решение в виде суммы двух частных решений  $u(x,t)=u_1(x,t)+u_2(x,t)$ , для каждой части которого должны выполняться следующие уравнения: для  $u_1$ 

$$\frac{\partial u_{1}(x,t)}{\partial t} = a \frac{\partial^{2} u_{1}(x,t)}{\partial x^{2}} + q(x,t), \qquad (2.10)$$

$$u_1(x,0) = 0,$$
 (2.11)

и для  $u_2$ 

$$\frac{\partial u_2(x,t)}{\partial t} = a \frac{\partial^2 u_2(x,t)}{\partial x^2},$$
 (2.12)

$$u_2(t) = F(x),$$
 (2.13)

при «старых» граничных условиях (2.8), (2.9).

Для решения каждой системы нужно найти собственные значения и собственные функции однородной задачи. Предположим, что искомые функции  $u_i$  можно представить в виде

$$u_i(x,t) = \psi_i(x)\varphi_i(t).$$

Далее находим собственные значения  $\gamma_k$  и собственные функции  $\psi_i(x)$  однородной задачи, что приводит нас к двум уравнениям:

$$\varphi_i'(t) + (\sqrt{\alpha\gamma})^2 \varphi_i(t) = 0, \qquad (2.14)$$

$$\psi_i''(x) + \gamma^2 \psi_i(x) = 0.$$
 (2.15)

Решения для  $\psi_i(x)$  в общем виде выражаются следующим образом:

$$\psi_i(x) = c_1 \sin(\gamma x) + c_2 \cos(\gamma x).$$

Подставляя в граничные условия, находим: 1)  $c_1 = 0;$ 

2) 
$$\operatorname{ctg}(\gamma\delta) = \frac{-\lambda}{\alpha_2}\gamma$$
 – из этого уравнения находятся

собственные значения  $\gamma_k$ .

Тогда для функций  $\psi_n(x)$  и  $\varphi_n(x)$  имеем следующие выражения:

$$\psi_n(x) = \cos(\gamma_n x);$$
  
$$\varphi_n(x) = a_n e^{-(\sqrt{a\gamma_n})^2 t},$$

где *a<sub>n</sub>* – постоянная интегрирования.

Этого достаточно, чтобы найти частные решения краевой задачи для  $u_2$ :

$$u_{2n} = a_n e^{-(\sqrt{a\gamma_n})^2 t} \cos(\gamma_n x).$$

Далее составляем ряд:

$$u_2 = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-(\sqrt{a\gamma_n})^2 t} \cos(\gamma_n x).$$

Коэффициенты  $a_n$  можно найти методом ортогональности, используя начальное распределение  $u_2(x,0)$ :

$$F(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(\gamma_n x).$$

Это есть разложение заданной функции в тригонометрический ряд Фурье по синусам.

Коэффициенты разложения находятся по формуле

$$a_n = \frac{1}{\left\|\varphi_n\right\|^2} \int_a^b r(\xi) F(\xi) \varphi_n(\xi) d\xi,$$

где  $\varphi_n(\xi)$  – собственная функция  $\cos(\gamma_n x)$ ;  $r(\xi)$  – весовая функция (в данном случае равна 1).

$$a = 0, \ b = \delta, \ \left\|\varphi_n\right\|^2 = \int_0^\delta \cos(\gamma_n x)^2 dx =$$
$$= \frac{1}{\gamma_n} \left(\frac{\delta \gamma_n}{2} + \frac{\sin(2\gamma_n \delta)}{4}\right).$$

Далее находим искомую функцию:

$$u_2(x,t) =$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\|\varphi_n\|^2} e^{-(\sqrt{a\gamma_n})^2 t} \cos(\gamma_n x) \int_0^{\delta} F(\xi) \cos(\gamma_n \xi) d\xi.$$

Для поиска решения системы (2.10)–(2.11) относительно  $u_1$  воспользуемся применимой в данном случае теоремой Стеклова VI, согласно которой это решение может быть представлено в виде ряда Фурье по собственным функциям однородной задачи (4.1)–(4.2):

$$u_1(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n(t) \psi_n(x).$$

Для нахождения коэффициентов  $b_n(t)$  разложим заданную функцию  $q_n(x,t)$  в ряд Фурье по собственным функциям  $\psi_n(x)$ :

$$q_{v}(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} q_{n}(t)\psi_{n}(x),$$

где

$$q_n(t) = \frac{1}{\left\|\varphi_n\right\|^2} \int_0^{\delta} q_v(x,t) \psi_n(x) dx.$$

Далее подставляем выражения для q(x,t) и  $u_1(x,t)$  в (3.1):

$$\sum_{n=1}^{\infty} b_n'(t)\psi_n(x) = \sum_{n=1}^{\infty} ab_n(t)\Delta\psi_n(x) + \sum_{n=1}^{\infty} q_n(t)\psi_n(x).$$

Затем, используя (2.15) и сравнивая коэффициенты перед  $\psi_n(x)$ , находим уравнение для  $b_n(t)$ :

$$b_n(t)' + (\sqrt{a\gamma})^2 b_n(t) = q_n(t)$$

с начальным условием (2.11), из которого следует:  $b_n(0)=0$ .

Решение линейного неоднородного дифференциального уравнения имеет вид:

$$b_n(t) = \int_0^t e^{-(\sqrt{a\gamma_n})^2(t-\tau)} q_n(\tau) d\tau,$$
  

$$u_1(x,t) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{\|\varphi_n\|^2} \cos(\gamma_n x) \times$$
  

$$\times \int_0^\delta \int_0^t e^{-(\sqrt{a\gamma_n})^2(t-\tau)} q(\xi,\tau) \cos(\gamma_n \xi) d\tau d\xi. \qquad (2.16)$$

Промежуточное решение u(x,t):

$$u(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\|\varphi_n\|^2} \cos(\gamma_n x) \times$$
$$\times \int_0^t \int_0^{\delta} \int_0^t e^{-(\sqrt{a\gamma_n})^2 (t-\tau)} q(\xi,\tau) \cos(\gamma_n \xi) d\tau d\xi +$$
$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\|\varphi_n\|^2} e^{-(\sqrt{a\gamma_n})^2 t} \cos(\gamma_n x) \times$$
$$\times \int_0^{\delta} F(\xi) \cos(\gamma_n \xi) d\xi. \qquad (2.17)$$

После возвращения к «старым» переменным получим итоговое решение системы (1.1)–(1.4):

$$T(x,t) = T_{c_2}(t) + \frac{q_1(t)}{\lambda} \left(x - \frac{x^2}{2\delta} - \frac{\delta}{2}\right) + \\ + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\left\|\varphi_n\right\|^2} \cos(\gamma_n x) \times \\ \left\{ \frac{q_{v_0}}{c\rho} e^{-k\xi} - T_{c_2}'(\tau) - \\ - \frac{q_1'(\tau)}{\lambda} \left( -\xi + \frac{\xi^2}{2\delta} + \frac{\delta}{2} \right) - \right\} \times \\ \left\{ -\frac{q_1(\tau)}{\lambda\delta} \right\} \\ \times \cos(\gamma_n \xi) d\tau d\xi + \\ + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\left\|\varphi_n\right\|^2} e^{-(\sqrt{a\gamma_n})^2 t} \times \\ \times \cos(\gamma_n x) \int_0^{\delta} \left\{ f(\xi) - T_{c_2}(0) - \\ - \frac{q_1(0)}{\lambda} \left( -\xi + \frac{\xi^2}{2\delta} + \frac{\delta}{2} \right) \right\} \\ \times \cos(\gamma_n \xi) d\xi.$$

$$(2.1)$$

## Обсуждение

В статье получены аналитически строгие зависимости для задачи СВЧ-нагрева угольного слоя со смешанными и достаточно произвольными условиями теплоотвода II и III рода, востребованными техническими приложениями. При построении указанных решений были использованы следующие основные допущения: постоянство электрофизических и теплофизических свойств угля, однородность и изотропность материала, преимущественная одномерность распространения тепловой энергии и др. Это позволило сформулировать задачу нагрева угольного массива, в которой источник тепла от поглощения микроволнового излучения подчиняется закону Бугера. Введением новой подстановки исходная система дифференциальных уравнений была значительно упрощена. Итоговое решение было найдено методом суперпозиции решений двух менее сложных подзадач.

8)

#### Заключение

Выведенные аналитически строгие решения задачи по СВЧ-термообработке угольного слоя со смешанными и несимметричными граничными условиями II и III рода в общем виде допускают широкий спектр частных упрощенных решений с возможностью их детального параметрического анализа. Полученные зависимости позволяют рассчитать распределение температуры при произвольных режимных параметрах: плотность теплового потока на границе, температуру окражающей среды, начальную температуру и др. Выведенные решения для температурных полей дают возможность оценить параметры СВЧ-зажигания угольного топлива, определить терморазрушающие напряжения, управляющие воздействия автоматизированного СВЧ-нагрева, реализовать оптимальные параметры СВЧ-технологии термической обработки угольных массивов и др. По графикам можно визуально оценить поведение температуры с течением времени в различных сечениях слоя.

Параметры СВЧ-нагрева, которые можно найти из полученных решений:

 Исследовав на экстремум найденные температурные функции, можно найти координату и значение максимальной температуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Угольные технологии с использованием СВЧ-излучения / Вл.В. Саломатов, С.О. Сладков, С.Э. Пащенко, Вас.В. Саломатов // Горение и плазмохимия. – 2014. – Т. 12. – № 2. – С. 77–96.
- Диденко А.Н. СВЧ-энергетика: теория и практика. М.: Наука, 2003. – 446 с.
- Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: a review / Syed Salman Bukharia, Jamshid Behina, Hossein Kazemiana, Sohrab Rohania // Fuel. - 15 January 2015. - V. 140. - P. 250-266.
- Torrefaction of wheat and barley straw after microwave heating / Sangram Kishor Satpathya, Lope G. Tabilb, Venkatesh Medab, Satya Narayana Naika, Rajendra Prasada // Fuel. - 15 May 2014. - V. 124. - P. 269-278.
- Faisal Mushtaqa, Ramli Mata, Farid Nasir Ani. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – November 2014. – V. 39. – P. 555–574.
- A comparative study using direct hydrothermal and indirect fusion methods to produce zeolites from coal fly ash utilizing single-mode microwave energy / Syed Salman Bukhari, Jamshid Behin, Hossein Kazemian, Sohrab Rohani // Journal of Materials Science. – December 2014. – V. 49. – Iss. 24. – P. 8261–8271.
- Саломатов В.В., Сладков С.О., Пащенко С.Э. СВЧ-технологии в угольной энергетике // Инженерно-физический журнал. – 2012. – № 85 (3). – С. 535–549.
- Иваницкий В.В. О возможности применения сверхвысокочастотных методов нагрева материалов // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. – 2000. – № 3-4. – С. 42-46.
- Семенов А.С., Байбурин В.Б. СВЧ-энергия и ее применение. Особенности, оборудование, технологические процессы. – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1999. – 114 с.
- Comparison and modeling of microwave tempering and infrared assisted microwave tempering of frozen potato puree / N. Seyhun, H. Ramaswany, G. Sumnu, S. Sahin, J. Ahmed // Journal of Food Engineering. – 2009. – № 92 (3). – P. 339–344.
- Chemkhi S., Zagrouba F., Bellagi A. Modeling and simulation of drying phenomena with rheological behavior // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2005. – № 22 (2). – P. 153–163.
- 12. A kinetic study of microwave and fluidized-bed drying of a Chinese lignite / Arash Tahmasebia, Jianglong Yua, Yanna Hana, Huan Zhaob, Sankar Bhattacharya // Chemical Engineering Research and Design. January 2014. V. 92. Iss. 1. P. 54–65.

- При равенстве максимальной температуры угольного слоя температура зажигания находится и момент зажигания.
- Полученные решения также можно использовать для нахождения максимальной разности температур по угольному слою, которая напрямую влияет на уровень опасных терморазрушающих напряжений.
- Другие технологические параметры по оптимизации, автоматизации.

Выведенные аналитические решения позволяют ют исследовать оптимизированные режимы СВЧнагрева, которые востребованы инженерной практикой, что, безусловно, является основой создания энергоэффективных и экологически безопасных СВЧ-технологий тепловой обработки угля.

- 13. The catalytic methanation of coke oven gas over Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by microwave heating: Effect of amorphous NiO formation / Zhifeng Qin, Jun Ren, Maoqian Miao, Zhong Li, Jianying Lin, Kechang Xie // Applied Catalysis B: Environmental. March 2015. V. 164. P. 18–30.
- 14. Pickles C.A., Gao F., Kelebek S. Microwave drying of a low-rank sub-bituminous coal // Minerals Engineering. July 2014. V. 62. P. 31–42.
- 15. Fast deposition of porous iron oxide on activated carbon by microwave heating and arsenic (V) removal from water / Alp Yürüma, Züleyha Özlem Kocabaş-Ataklıb, Meltem Sezena, Raphael Semiatc, Yuda Yürüm // Chemical Engineering Journal. 15 April 2014. V. 242. P. 321-332.
- Рутинец Р.Г., Брыков С.К., Лохару Э.Х. Тепловые режимы при сверхвысокочастотном нагреве диэлектриков // Инженерно-физический журнал. – 1990. – № 59 (5). – С. 853–858.
- Application of Carbon Nanocatalysts in Upgrading Heavy Crude Oil Assisted with Microwave Heating / Kewen Li, Binchi Hou, Lei Wang, Yi Cui // Nano Lett. - 2014. - № 14 (6). - P. 3002-3008. DOI: 10.1021/nl500484d.
- Анфиногентов В.И. Математическое моделирование СВЧ-нагрева диэлектриков. – Казань: Изд-во Казанского гос. техн. унта, 2006. – 140 с.
- Анфиногентов В.И., Гараев Т.К., Морозов Г.А. Об одной задаче теории СВЧ-нагрева диэлектриков // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2002. № 3 (27). С. 21–22.
- Хайдурова А.А., Федчишин В.В., Коновалов Н.П. Микроволновая сушка бурых углей и повышение их технологических характеристик // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2010. № 1–2. С. 31–35.
- Хайдурова А.А., Коновалов Н.П., Федчишин В.В. Воздействие микроволновой энергии на бурый уголь для улучшения его технологических характеристик // Теплофизические основы энергетических технологий. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – С. 109–113.
- 22. Угольный слой при микроволновом нагреве: аналитическое исследование при смешанных граничных условиях I и II рода / В.В. Саломатов, В.А. Карелин, А.С. Заворин, Вас.В. Саломатов, С.Э. Пащенко // Известия Томского политехнического университета. 2015. Т. 326. № 11. С.135–140. URL: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulle-tin\_TPU/2015/v326/i11/14.pdf (дата обращения: 23.11.2015).

Поступила 10.03.2016 г.

#### Информация об авторах

*Саломатов В.В.*, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Института теплофизики СО РАН.

Карелин В.А., магистрант Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

Заворин А.С., доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой парогенераторостроения и парогенераторных установок Национального исследовательского Томского политехнического университета.

*Саломатов В.В.*, кандидат физико-математических наук, ведущий программист Института теплофизики СО РАН.

*Пащенко С.Э.*, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

UDC 536.24

# HEAT TREATMENT OF THE COAL LAYER BY MICROWAVE ENERGY: AN ANALYTICAL STUDY IN CONDITIONS OF HEAT REMOVAL OF II AND III ORDER

Vladimir V. Salomatov<sup>1</sup>, vvs@itp.nsc.ru

-----

Vadim A. Karelin<sup>2</sup>, vad2hen@mail.ru

Alexander S. Zavorin<sup>3</sup>,

zavorin@tpu.ru

Vasiliy V. Salomatov<sup>1</sup>

vvsalomatov@mail.ru

# Sergey E. Pashchenko<sup>2</sup>,

pashenko-ecolog@yandex.ru

<sup>1</sup> Institute of Thermal Physics SB RAS,1, Academician Lavrentiev Avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

<sup>2</sup> National Research Novosibirsk State University,
 2, Pirogov street, Novosibirsk, 630090, Russia.

<sup>3</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

**Relevance** of the research is related to the necessity of scientific study of microwave exposure technology parameters for coal, especially when drying, at thermal treatment, burning intensification and others. Experiments show that use of microwave radiation help reduce harmful emissions from coal burning, increase energy efficiency, reduce process time, etc. For optimal conditions of microwave treatment it is very popular to search for theoretical approaches, in particular, the engineering practice requires analytical solutions for heat treatment of coal array, which was done in the study.

**The aim** of the research is to develop strict analytic solutions of the problems of coal layer heating by microwave radiation under the heat removal of the II and III order, which allow carrying out the parametric analysis of microwave exposure and searching for the most advantageous modes of heating coal layer.

**Methods.** The tasks of coal bed heating by microwave radiation with boundary conditions of the II and III order were set with a number of simplifications, such as persistence of thermal and electrical properties of the material, they are isotropy, one-dimensionality. This physical process itself is plane electromagnetic wave energy absorption and formation of heat sources in coal array, modeled on the Bouguer law. The energy equation in the form of Fourier in this case is considered independently of the Maxwell equations of electrodynamics. A new dependent variable was determined. It modifies the boundary conditions into homogeneous, and simplifies the search of solutions. As a result, the basic system of equations is divided into two subsystems, and the final solution was found making a superposition of these two sub-tasks.

**Results.** The authors have found analytically strong dependences of temperature distribution over the cross section and time for carbon bed heated by microwave radiation, under heat removal of II and III order of boundary surfaces. These solutions are the basis for optimum parameters of microwave heating technology, a tool to reduce the spread of temperature field on the desired temperature distribution within the layer. They help determine quickly: maximum temperature inside a coal array, coordinates of its location, thermo-destructive voltage, limits of discharged heat fluxes and other.

#### Key words:

The Fourier heat equation, coal, microwave energy, the Bouguer law, mixed boundary conditions, thermal regime, heat removal.

#### REFERENCES

- Salomatov Vl.V., Sladkov S.O., Pashchenko S.E., Salomatov Vas.V. Microwave technologies in coal power engineering. *Gorenie i plazmokhimiya*, 2014, vol.12, no. 2, pp. 77–96. In Rus.
- Didenko A.N. SVCh-energetika: teoriya i praktika [SHF-energetics: theory and practice]. Moscow, Nauka Publ., 2003. 446 p.
- Syed Salman Bukharia, Jamshid Behina, Hossein Kazemiana, Sohrab Rohania. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. *Fuel*, 15 January 2015, vol. 140, pp. 250–266.
- Sangram Kishor Satpathya, Lope G. Tabilb, Venkatesh Medab, Satya Narayana Naika, Rajendra Prasada. Torrefaction of wheat and barley straw after microwave heating. *Fuel*, 15 May 2014, vol. 124, pp. 269–278.
- Faisal Mushtaqa, Ramli Mata, Farid Nasir Ani. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, November 2014, vol. 39, pp. 555-574.
- 6. Syed Salman Bukhari, Jamshid Behin, Hossein Kazemian, Sohrab Rohani. A comparative study using direct hydrothermal and indirect fusion methods to produce zeolites from coal fly ash utilizing

single-mode microwave energy. *Journal of Materials Science*, December 2014, vol. 49, Iss. 24, pp. 8261–8271.

- Salomatov Vl.V., Sladkov S.O., Pashchenko S.E. Microwave technology in coal energy. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2012, no. 85 (3), pp. 535–549. In Rus.
- Ivanitskiy V.V. O vozmozhnosti primeneniya sverkhvysokochastotnykh metodov nagreva materialov [Possibility of using of microwave heating methods of materials]. Proceedings of the institutions of higher education. Issues of the graphic arts and publishing, 2000, no. 3-4, pp. 42-46.
- Semenov A.S., Bayburin V.B. SVCh-energiya i ee primenenie. Osobennosti, oborudovanie, tekhnologicheskie protsessy [Microwave energy and its application. Features, equipment, technological processes]. Saratov, Publ. House of Saratov University, 1999. 114 p.
- Seyhun N., Ramaswany H., Sumnu G., Sahin S., Ahmed J. Comparison and modeling of microwave tempering and infrared assisted microwave tempering of frozen potato puree. *Journal of Food Engineering*, 2009, no. 92 (3), pp. 339–344.
- Chemkhi S., Zagrouba F., Bellagi A. Modeling and simulation of drying phenomena with rheological behavior. *Brazilian Journal* of *Chemical Engineering*, 2005, no. 22 (2), pp. 153–163.
- 12. Arash Tahmasebia, Jianglong Yua, Yanna Hana, Huan Zhaob, Sankar Bhattacharya. A kinetic study of microwave and fluidized-bed drying of a Chinese lignite. *Chemical Engineering Research and Design*, January 2014, vol. 92, Iss. 1, pp. 54–65.
- 13. Zhifeng Qin, Jun Ren, Maoqian Miao, Zhong Li, Jianying Lin, Kechang Xie. The catalytic methanation of coke oven gas over Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by microwave heating: Effect of amorphous NiO formation. *Applied Catalysis B: Environmental*, March 2015, vol. 164, pp. 18–30.
- Pickles C.A., Gao F., Kelebek S. Microwave drying of a low-rank sub-bituminous coal. *Minerals Engineering*, July 2014, vol. 62, pp. 31–42.
- 15. Alp Yürüma, Züleyha Özlem Kocabaş-Ataklıb, Meltem Sezena, Raphael Semiatc, Yuda Yürüm. Fast deposition of porous iron oxide on activated carbon by microwave heating and arsenic (V) removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 15 April 2014, vol. 242, pp. 321–332.

- Ruginets R.G., Brykov S.K., Lokharu E.Kh. Teplovye rezhimy pri sverkhvysokochastotnom nagreve dielektrikov [Thermal regimes at microwave heating of dielectrics]. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 1990, no. 59 (5), pp. 853–858.
- Kewen Li, Binchi Hou, Lei Wang, and Yi Cui. Application of Carbon Nanocatalysts in Upgrading Heavy Crude Oil Assisted with Microwave Heating. *Nano Lett.*, 2014, no. 14 (6), pp. 3002–3008. DOI: 10.1021/nl500484d.
- Anfinogentov V.I. Matematicheskoe modelirovanie SVCh nagreva dielektrikov [Mathematical modeling of microwave heating of dielectrics]. Kazan, Kazan State University Publ. House, 2006. 140 p.
- Anfinogentov V.I., Garaev T.K., Morozov G.A. Ob odnoy zadache teorii SVCh nagreva dielektrikov [A problem in the theory of microwave dielectric heating]. Vestnik KGTU im. A.N. Tupoleva, 2002, no. 3 (27), pp. 21–22.
- Khaydurova A.A., Fedchishin V.V., Konovalov N.P. Microwave drying of brown coal and increasing its technological characteristics. *Izvestiya vysshykh uchebnykh zavedeniy*. Problemy energetiki, 2010, no. 1–2, pp. 31–35. In Rus.
- Khaydurova A.A., Fedchishin V.V., Konovalov N.P. Vozdeystvie mikrovolnovoy energii na bury ugol dlya uluchsheniya ego tekhnologicheskikh kharakteristik [Effects of microwave energy on brown coal to improve its processing characteristics]. *Teplofizicheskie osnovy energeticheskikh tekhnologiy* [Thermophysical basics of energy technologies]. Tomsk, TPU Publ. house, 2009. pp. 109–113.
- 22. Salolomatov Vl.V., Karelin V.A., Zavorin A.S., Salomatov Vas.V., Pashchenko S.E. Coal layer under microwave heating: analytical study under mixed boundary conditions I and II of the genus. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo assets Engineering, 2015, vol. 326, no. 11, pp. 135–140. In Rus. Available at: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulletin\_TPU/2015/v326/i11/14.pdf (accessed 23 November 2015).

Received: 10 March 2016.

#### Information about the authors

Vladimir V. Salomatov, Dr. Sc., professor, chief research worker, Institute of Thermal Physics SB RAS.

Vadim A. Karelin, graduate student, National Research Novosibirsk State University.

Alexander S. Zavorin, Dr. Sc., professor, head of the department, National Research Tomsk Polytechnic University.

Vasiliy V. Salomatov, Cand. Sc., programming supervisor, Institute of Thermal Physics SB RAS.

Sergey E. Pashchenko, Cand. Sc., senior research worker, National Research Novosibirsk State University.

УДК 550.47

# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЛИСТЬЕВ ТОПОЛЯ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

## Юсупов Дмитрий Валерьевич<sup>1</sup>,

yusupovd@mail.ru

#### Рихванов Леонид Петрович<sup>1</sup>,

rikhvanov@tpu.ru

#### Барановская Наталья Владимировна<sup>1</sup>,

natalya.baranovs@mail.ru

#### Ялалтдинова Альбина Рашидовна<sup>1</sup>,

yalaltdinova.aly@mail.ru

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

**Актуальность работы** обусловлена необходимостью получения новых данных о природных и антропогенных геохимических процессах, протекающих в условиях повсеместной урбанизации и развития промышленности, разработки биогеохимических показателей для количественной оценки степени воздействия факторов окружающей среды на урбасистемы и здоровье человека. **Цель работы:** количественная оценка факторов природной и техногенной геохимической специализации урбасистем с развитой транспортно-промышленной инфраструктурой по данным элементного анализа золы листьев тополя.

**Методы исследования:** отбор проблистьев тополя по равномерной сети 2×2, 1×1, 0, 5×0,5 км; озоление проб при 450 °C с определением зольности в соответствии с ГОСТ 26929–94; количественный инструментальный нейтронно-активационный метод анализа (определение содержания 28 химических элементов); обработка и анализ эмпирических данных методами корреляционного, кластерного и факторного (методом главных компонент) анализов, а также с использованием индикаторных отношений Th/U, La/Th, La/Lu, La/Yb, La/Sm, Ce/Nd, La+Ce/Sm+Eu, La+Ce/Yb+Lu.

**Результаты.** Определены содержания некоторых макроэлементов (Na, Ca, Fe), редких, редкоземельных и радиоактивных (U, Th) элементов в золе листьев тополя в ряде урбасистем Казахстана, юга Сибири и Дальнего Востока России. Общий характер распределения химических элементов в пробах подчиняется универсальным геохимическим законам. В золе листьев тополя накапливаются биофильные (Br, Zn) и специфические (Au, Ag, Sr) для биологического вида элементы. Установлены уникальные геохимические ассоциации элементов для урбасистем с различной промышленной специализацией. Показано, что высокие значения показателя Th/U (>2) отражают влияние преимущественно природного фактора окружающей среды, а низкие значения показателя Th/U (<1) связаны с влиянием фактора техногенеза. По соотношению легких и тяжелых редкоземельных элементов выделены три различных геохимических типа урбасистем. Полученные данные можно использовать для количественной оценки эколого-геохимического состояния урбанизированных территорий, для изучения формирования биогеохимических провинций, а также они могут быть учтены в ближайшем будущем при обновлении карты биогеохимического районирования России и сопредельных территорий.

#### Ключевые слова:

Зола листьев тополя, редкие и редкоземельные элементы, уран, торий, индикаторные отношения, инструментальный нейтронно-активационный анализ, геохимическая специализация, биогеохимический индикатор, урбасистема.

#### Введение

Большинство растений, произрастающих на урбанизированных территориях, в той или иной степени подвержены антропогенному влиянию. Растения отражают геохимическую специализацию окружающей среды и могут выступать индикаторами её состояния. Использование высших растений в биогеохимических исследованиях имеет давнюю историю, исследователи [1, 2, 3] указывали на то, что уже в XIX в. – в начале XX в. органы высших растений подвергались химическому анализу с целью выявления воздействия источника загрязнения.

В 70–90-х гг. XX в. листья [4], кора [5] и годовые кольца деревьев [6] служили объектами в экологических исследованиях, в первую очередь для оценки состояния атмосферного воздуха. Одной из первых работ этой серии было исследование о распространении свинца от крупных автомагистралей с применением мхов и высших растений [7]. Исследования проведены в районах загрязнения вокруг металлургических комплексов [8–10]. Djingova R. et al. (1995) впервые предложили биомониторинг атмосферного воздуха промышленных районов с использованием листьев тополя черного [11]. Ряд авторов показали, что листья тополей накапливают специфичные элементы, источниками эмиссии которых в том числе являются выбросы предприятий топливно-энергетического, нефтехимического, металлургического, машиностроительного, горнопромышленного и др. комплексов [12–20].

Тополь отличается от других древесных растений быстрым ростом и более частым использованием для озеленения городских территорий в умеренном поясе. Листья тополя являются специфическим геохимическим планшетом, который накапливает элементы из почвы, а также улавливает пылеаэрозоли из атмосферного воздуха за счет особенностей строения листа: шероховатости поверхности, наличия клейкого воска, расположения устьиц на обеих сторонах листовой пластинки. Такое концентрирование элементов листьями тополей отражает кратковременный (4–5 месяцев) накопительный эффект.

Цель работы — количественная оценка факторов природной и техногенной биогеохимической специализации урбасистем с развитой транспортно-промышленной инфраструктурой по данным элементного анализа золы листьев тополя, что в дальнейшем будет способствовать выработке универсальных биогеохимических показателей изменения окружающей среды в пределах урбанизированных территорий.

#### Материалы и методы

В качестве объекта исследования выбраны два вида тополя: черный (*Populus nigra L.*) и душистый (*Populus suaveolens Fisch.*), имеющие обширные ареалы распространения. Тополь черный распространен в Европе, Сибири (до Енисея), Средней и Малой Азии, Восточном Казахстане, Западном Китае и Северной Африке. Культурные формы широко распространены в умеренном поясе. Ареал тополя душистого охватывает Восточную Сибирь, Дальний Восток России, Монголию и северные районы Китая [21].

Исследования проводились в период с 2009 по 2013 г. на территории городов Казахстана (Тараз, Павлодар, Экибастуз, Усть-Каменогорск, Актобе), Томской области (Томск, Северск, Асино, Колпашево), Республики Тыва (Кызыл), Республики Бурятия (Закаменск), Забайкальского края (Краснокаменск) и на юге Дальнего Востока (Благовещенск) (рис. 1).

Отбор проб листвы в городах проводили с середины лета по сентябрь методом средней пробы из нижней внешней части кроны по окружности на высоте 1,5–2 м от поверхности земли с приблизительно одновозрастных деревьев одного вида.

Всего на территории исследованных городов отобрано 396 проб листьев тополя по равномерной сети 2×2 км (Тараз); 1×1 км (Актобе, Экибастуз, Благовещенск); 0,5×0,5 км (Павлодар, Усть-Каменогорск) и по разреженной сети (Томск-Северск, Кызыл, Закаменск, Краснокаменск). В качестве регионального фона выбраны территории населенных пунктов, удаленные от крупных промышленных производств: Асино и Колпашево – для Западносибирского региона и пос. Усть-Баргузин – для Забайкалья (рис. 1).

Подготовка проб для анализа включала следующие операции: просушивание при комнатной температуре, измельчение, взвешивание и озоление при 450 °C в течение 5 часов способом сухой



**Рис. 1.** Карта-схема расположения городов, в пределах которых проведены исследования на территории Казахстана, юга Сибири и Дальнего Востока России

Fig. 1. Locations of the studied cities in Kazakhstan, southern Siberia and the Russian Far East

минерализации согласно требованиям ГОСТ 26929-94 [22]. Средняя зольность листьев тополя составила 12 %.

Определение валового состава 28 макро- и микроэлементов в образцах золы листьев тополя производили инструментальным нейтронно-активационным методом анализа (ИНАА) в аккредитованной ядерно-геохимической лаборатории на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т Томского политехнического университета по аттестованным методикам (НСАМ ВИМС № 410-ЯФ). Измерение производили на многоканальном анализаторе импульсов Canberra полупроводниковым германиевым детектором GX3518. Интенсивность гамма-линий соответствующих радионуклидов в пробе сравнивали с интенсивностью стандартного образца (лист березы ГСО 8923-2007) и рассчитывали содержание определяемых элементов. Среднеквадратичная погрешность определения содержания элементов составила не более 30 %.

Результаты ИНАА сведены в базу исходных данных. Она обрабатывалась с использованием программы «Статистика» (10) с учетом логнормального закона распределения элементов, далее рассчитывались корреляционные матрицы и ведущие факторы (методом главных компонент) распределения ассоциации химических элементов.

Рассчитаны геохимические показатели: 1) кларки концентрации (КК) – отношение среднего содержания элемента в золе листьев тополя в совокупной выборке проб всех изученных городов к кларковым содержаниям в верхней континентальной коре [23] и биосфере [24]; 2) коэффициенты концентрации (Кс) – отношение среднего содержания элемента в золе листьев тополя в выборке проб конкретного города к среднему содержанию элемента в совокупной выборке проб всех изученных городов.

Выделение геохимических типов золы листьев тополя на урбанизированных территориях осуществлялось на основе выявленных закономерностей распределения радиоактивных и редкоземельных элементов, а также их отношений: Th/U, La/Th, La/Lu, La/Sm, Ce/Nd, La+Ce/Sm+Eu, La+Ce/Yb+Lu и др. [25]. Показатель Th/U позволяет оценить степень дифференциации вещества. Максимальные различия в химических свойствах РЗЭ проявляются у La и Lu, поэтому часто в геологических и биологических процессах происходит фракционирование легких и тяжелых РЗЭ. Для характеристики легких РЗЭ использованы La, Ce, Nd; средних – Sm, Eu; тяжелых – Yb и Lu.

#### Результаты и их обсуждение

Распределение средних содержаний химических элементов в золе листьев тополя урбанизированных территорий строго подчиняется общим законам геохимии: закону Кларка-Вернадского о всеобщем рассеянии элементов и правилу Оддо-Гаркинса о преобладании четных элементов по сравнению с нечетными [18]. По КК установлен следующий геохимический ряд: Br (19), Zn (16), Au (6), Ag (5), Sr (3), Sb (2), Rb (2). Первые два элемента ряда являются высокобиофильными элементами и накапливаются в растительности, в частности в листьях тополя. Другие элементы, возможно, отражают геохимические особенности систематического положения данного объекта исследования.

Кластерный анализ, проведенный по значениям содержаний химических элементов совокупной выборки, позволил выделить ряд ассоциаций химических элементов (рис. 2). На дендрограмме выделяются шесть значимых ассоциаций элементов: 1) цезий, рубидий; 2) золото, железо, хром; 3) РЗЭ, барий, торий, гафний, скандий; 4) уран, стронций, бром, кобальт; 5) сурьма, цинк, тантал, серебро, мышьяк; 6) натрий, кальций. Выделенные ассоциации элементов объединяются в группы по геохимическим свойствам: литофильные (Cs-Rb, легкие РЗЭ-Ва, средние и тяжелые РЗЭ-Hf-Th-Sc, U-Sr-Br, Na-Ca), халькофильные (Sb-Zn-Ag-As) и сидерофильные (Fe-Cr) элементы.



**Рис. 2.** Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра элементов в золе листьев тополя урбанизированных территорий (1-Pearson r (0,05)=0,9; 396 проб)



Для уточнения структуры взаимосвязей между выделенными ассоциациями элементов проведен факторный анализ методом главных компонент с вращением. Установлено, что вклад первого фактора в общую дисперсию ассоциации РЗЭ-Ва и Th составляет 26 %. Значимые нагрузки 13 % по второму фактору установлены для ассоциации Zn-Sb-Ta. Вклад третьего фактора в общей дисперсии составляет 7 % для урана; четвертого – 6 % для микроассоциации Fe-Au. Коэффициенты факторных нагрузок характеризуются положительным знаком. Прослеживается связь выделенных факторов с распределением элементов в отдельных выборках урбанизированных территорий.

Анализ химического состава листьев тополей по отдельным урбанизированным территориям по-

**Таблица 1.** Содержание элементов в золе листьев тополей изученных урбасистем Казахстана, юга Сибири и Дальнего Востока России (по данным ИНАА), мг/кг

Table 1.	Element content of poplar leaf ash from urban areas of Kazakhstan, southern Siberia and the Far East of Russia (according
	to the INAA), mg/kg

Элементы Elements	г. Тараз Taraz (44)	г. Павлодар Pavlodar (27)	г. Экибастуз Ekibastuz (42)	г. Усть- Каменогорск Ust-Kameno- gorsk (101)	г. Актобе Aktobe (45)	Томск, Северск Tomsk, Seversk (25)	г. Кызыл Кузуі (10)	г. Красно- каменск Krasnoka- mensk (5)	г. Благове- щенск Blagove- shchensk (40)
Na,%	0,14±0,01 0,060,45	0,36±0,05 0,062,64	<u>0,2±0,03</u> 0,011,2	<u>0,63±0,05</u> 0,022,15	0,18±0,04 0,011,36	0,23±0,06 0,050,68	<u>0,21±0,11</u> 0,010,21	0,10±0,04 0,050,19	0,34±0,04 0,031,18
Ca %	<u>11,6±0,41</u>	13,6±0,43	<u>12,6±0,6</u>	14,5±0,25	<u>11,2 ± 0,4</u>	<u>13,7±0,7</u>	<u>14,6±1,9</u>	<u>15,28±2,12</u>	12,02±0,60
	6,0617,9	1,0825,6	1,616,8	8,4420,1	7,017,6	8,016,6	9,418,7	11,016,4	2,9519,05
Fe,%	0,26±0,01 0,110,47	0,054,26	0,16±0,02 0,010,68	0,050,46	0,020,30	0,31±0,06 0,10,94	0,080,81	0,28±0,09 0,800,45	0,021,22
Sc	0,64±0,03	2,03±1,17 0.1 104	0,65±0,10	0,39±0,02	0,4±0,02 0 1 0 74	0,73±0,15	<u>1,02±0,45</u> 0.13_2.30	0,61±0,1 0 31 1 1	0,68±0,07
Cr	<u>8,2±0,6</u>	85,8±6,5	<u>8,3±2,3</u>	<u>3,0±0,27</u>	<u>142±14,0</u>	<u>5,8±1,87</u>	8,71±3,62	<u>7,6±0,9</u>	9,56±1,01
	0,3521,7	0,7370,0	0,7100,3	0,2214,0	0,35337	0,3535,0	1,2418,7	5,310,3	0,0237,1
Co	<u>13,8±0,9</u> 5.929.5	2.77.5	7.776.9	2.032.2	0.6532.8	$10,3\pm2,4$ 2.5.44.0	$\frac{13,31\pm3,1}{2.7726.2}$	<u>3,8±0,9</u> 3.438.6	$\frac{12,8\pm1,4}{3,29,.53,3}$
7	926±53	<u>1120±97</u>	<u>1166±116</u>	<u>3093±202</u>	<u>536±61</u>	1426±213	<u>602±390</u>	<u>1349±231</u>	<u>1919±143</u>
Zn	2612105	1217087	1444724	2010241	1522114	2903044	722087	6801926	3594171
As	2,81±0,2	0,9±0,03	<u>1,3±0,2</u>	2,56±0,2	<u>1,61±0,4</u>	<u>1,41±0,4</u>	<u>1,31±1,11</u>	2,8±0,5	<u>1,55±0,6</u>
	0,257,6	0,031,5	0,36,8	0,214,2	0,0213,6	0,23,7	0,25,05	97 4+21	0,27,3
Br	33,8270	0,2489	66,6496	211262	10,6133	18,1147	4,9173,4	33,1160	15,6298
Rh	<u>60,0±7,2</u>	<u>57,8±5,2</u>	20,0±3,5	<u>33,0±2,0</u>	<u>63,0±6,4</u>	<u>28,6±5,9</u>	26,9±10,5	<u>79,9±43</u>	<u>79,1±8,4</u>
	1,0260	6,6301	5,2142,4	11,0166	6,3165,6	1094,1	9,7559,3	29,3255	18,2263
Sr	<u>3084±303</u>	$\frac{1124\pm72}{6.4154}$	<u>1793±99</u> 60_3044	<u>1256±40</u> 523 2637	<u>1285±81</u> 72_2580	<u>666±65</u>	$\frac{1661\pm314}{785,2281}$	$\frac{1867\pm160}{1710,2509}$	$\frac{1187\pm73}{127,2696}$
	0.26+0.02	0.44+0.02	0.28+0.01	0.84±0.06	0.24+0.04	0.30+0.09	0.15+0.01	17102309	0.18+0.03
Ag	0,010,74	0,11,3	0,020,7	0,084,2	0,0031,14	0,151,25	0,110,15	< 0,5	0,050,60
Sh	0,45±0,04	0,59±0,05	0,15±0,02	2,16±0,23	0,36±0,01	0,8±0,18	0,37±0,18	0,47±0,06	0,53±0,04
30	0,111,83	0,041,71	0,020,5	0,1116,3	0,023,52	0,032,9	0,020,78	0,340,69	1,4321,9
Cs	0,49±0,04	$0,44\pm0,04$	0,19±0,02	0,27±0,02	0,26±0,03	0,34±0,03	0,29±0,15	<u>1,22±0,3</u>	0,50±0,05
	168+8	214+9	185+21	124+5	110+9	216+24	175+73	208+13	357+28
Ва	74289	35470	38853	10297	10319	65369	36477	170237	64875
la	2,25±0,14	2,34±0,14	<u>1,2±0,09</u>	<u>1,05±0,04</u>	0,9±0,05	<u>5,54±1,1</u>	2,31±0,88	<u>3,34±0,5</u>	<u>6,16±0,68</u>
La	0,784,95	0,18,46	0,293,1	0,402,8	0,341,83	1,2010,8	0,315,04	2,25,4	1,7221.0
Ce	<u>3,99±0,30</u> 1.378.09	<u>3,15±0,27</u> 0,4013,3	<u>2,3±0,2</u> 0.055,3	<u>1,87±0,1</u> 0.035.8	$1,68\pm0,16$ 0.044.44	<u>7,1±1,5</u> 1,9822,4	$\frac{4,37\pm1,86}{0.111.86}$	$\begin{array}{c} 5,28\pm1,1\\ 11.016.4\end{array}$	<u>9,01±1,04</u> 1,7436.3
Nal	1,68±0,21	1,99±0,42	<u>1,9±0,3</u>	<u>1,47±0,15</u>	1,61±0,25	4,71±1,2	3,51±2,11	1,34±0,8	4,0±1,78
Na	0,396,73	0,369,62	0,056,14	0,0412,0	0,026,55	0,2610,3	0,099,73	0,054,7	0,4528,1
Sm	0,34±0,07	0,38±0,02	0,18±0,02	0,14±0,01	0,16±0,01	<u>0,79±0,14</u>	0,42±0,19	0,43±0,09	0,75±0,09
	0,023,12	0,071,05	0,020,54	0,010,36	0,020,32	0,221,5	0,010,94	0,190,70	0,152,93
Eu	0.0050.14	0.0010.28	0.0010.18	0.0020.14	0.0020.09	0.010.45	0.010.21	0.040.16	0.010.57
ть	0,05±0,005	0,04±0,005	0,04±0,008	0,05±0,007	0,03±0,005	0,10±0,02	0,03±0,02	0,05±0,02	0,11±0,034
d1	0,010,17	0,0040,23	0,0020,32	0,0050,5	0,0020,16	0,010,27	0,010,11	0,0040,15	0,0040,48
Yb	0,15±0,01	0,17±0,01	0,09±0,01	0,09±0,01	0,07±0,01	0,44±0,05	0,23±0,11	0,18±0,05	0,20±0,04
	0.03±0.002	0.02±0.002	0,0020,23	0,0020,3	0.010±0.001	0.04±0.01	0,040,31 0.03±0.01	0,080,39 0.03±0.01	0,031,08 0.04±0.01
Lu	0,0020,07	0,0010,09	0,0010,06	0,0030,05	0,0020,04	0,010,46	0,010,06	0,010,06	0,0030,15
Hf	0,18±0,02	0,26±0,02	0,15±0,02	0,11±0,07	0,15±0,01	0,40±0,08	0,28±0,12	0,26±0,07	0,37±0,06
	0,05±0,005	0,05±0.004	0,02±0,005	0,000.0,0	0,03±0,006	0,04±0,02	0,06±0,04	0,05±0.01	0,08±0.04
Га	0,0010,14	0,0050,29	0,010,2	0,0011,1	0,0010,18	0,0010,18	0,010,18	0,010,09	0,0030,55
Διι	0,04±0,004	0,05±0,008	<u>0,01±0,001</u>	0,02±0,004	0,01±0,003	<u>0,07±0,013</u>	0,003±0,002	0,01±0,002	0,01±0,004
, \u	0,0020,16	0,0040,53	0,0010,04	0,0030,3	0,0010,09	0,0040,37	0,0010,015	0,0050,06	0,0010,14
Th	0,92±0,14 0,026,21	0,50±0,03 0,021,99	0,22±0,02 0,020,72	0,011,0	0,22±0,02 0,0010,64	0,57±0,11 0,141,68	0,51±0,20 0,091,04	0,92±0,2 0,561,7	<u>0,98±0,12</u> 0,024,80
11	1,07±0,14	0,28±0,02	<u>1,15±0,14</u>	0,52±0,05	0,25±0,04	0,32±0,05	0,27±0,13	<u>1,86±0,6</u>	0,34±0,06
Ŭ	0,054,72	0,080,9	0,033,86	0,013,2	0,021,40	0,050,53	0,030,58	0,424,11	0,021,31

Примечание: в скобках указано количество проб; в числителе – среднее содержание ± ошибка, в знаменателе – min-max содержание, красным шрифтом выделены максимальные средние значения.

Note: the amount of samples is given in brackets; the average content  $\pm$  error is given in the numerator, the min-max content is given in the denominator; the maximum average values are highlighted.

**Таблица 2.** Ранжированные ряды химических элементов по коэффициенту концентрации в золе листьев тополя урбанизированных территорий Казахстана, юга Сибири и Дальнего Востока России

**Table 2.** Ordered series of chemical elements by the value of concentration factor in poplar leaf ash from urban areas of Kazakhstan, southern Siberia and the Far East of Russia

Населенный пункт	Геохимический ряд													
Locality	Geochemical series													
	Au	U	Th	<u>Sr</u>	As	Lu	Br	Ta	Cs	<u>Rb</u>	Yb	Ce	Tb	Sm
Тараз	4,00	3,75	3,05	2,75	2,73	2,50	2,05	2,00	1,96	1,74	1,70	1,70	1,67	1,65
Taraz	<u>Nd</u>	Co	Eu	Fe	La	Hf	Sc	Ag	Ba	<u>Sb</u>	Ca	Cr	Zn	Na
	1,65	1,52	1,50	1,41	1,36	1,33	1,25	1,13	1,11	1,02	0,93	0,88	0,82	0,75
	Cr	Au	Sc	Eu	Ta	Nd	Yb	Hf	Na	Ag	Fe	Sm	Cs	Rb
Павлодар	9,18	5,00	3,98	2,75	2,00	1,95	1,93	1,93	1,93	1,91	1,89	1,84	1,76	1,68
Pavlodar	Lu	<u>Th</u>	Ba	La	Ce	<u>Sb</u>	<u>Tb</u>	Co	Ca	Br	Sr	<u>Zn</u>	U	As
	1,67	1,66	1,42	1,41	1,34	1,33	1,33	1,21	1,09	1,08	1,00	1,00	0,98	0,87
	U	<u>Br</u>	<u>Co</u>	Nd	Sr	<u>Tb</u>	Sc	As	Ba	Ag	Hf	Na	Zn	Yb
Экибастуз	4,04	3,92	3,01	1,86	1,60	1,33	1,27	1,26	1,23	1,22	1,11	1,07	1,04	1,02
Ekibastuz	Ca	Eu	<u>Au</u>	Ce	Cr	<u>Sm</u>	Fe	Lu	<u>Ta</u>	Cs	<u>Th</u>	La	<u>Rb</u>	<u>Sb</u>
	1,01	1,00	1,00	0,98	0,89	0,87	0,86	0,83	0,80	0,76	0,73	0,72	0,58	0,34
	<u>Sb</u>	Ta	Ag	<u>Na</u>	<u>Br</u>	Zn	As	<u>Au</u>	U	<u>Tb</u>	Nd	Ca	Sr	Cs
Усть-Каменогорск	4,89	4,00	3,65	3,37	2,81	2,75	2,49	2,00	1,82	1,67	1,44	1,16	1,12	1,08
Ust-Kamenogorsk	Yb	Rb	Co	Lu	Ba	Hf	Ce	Sc	Fe	Eu	Th	Sm	La	Cr
6	1,02	0,96	0,88	0,83	0,82	0,81	0,80	0,76	0,76	0,75	0,73	0,68	0,63	0,32
	Cr	Rb	Nd	As	Ta	Sr	Hf	Ag	Cs	Tb	Au	Fe	Na	Co
Актобе	15,19	1,83	1,58	1,56	1,20	1,15	1,11	1,04	1,04	1,00	1,00	0,97	0,96	0,93
Aktobe	Br	Ca	U	Lu	Sb	Yb	Sc	Sm	Eu	Th	Ba	Ce	La	Zn
	0,90	0,90	0,88	0,83	0,81	0,80	0,78	0,78	0,75	0,73	0,73	0,71	0,54	0,48
T G	Au	Yb	Eu	Nd	Sm	La	Tb	Lu	Ce	Hf	Th	Sb	Fe	Та
Томск-Северская	7,00	5,00	4,75	4,62	3,83	3,34	3,33	3,33	3,02	2,96	1,89	1,81	1,68	1,60
агломерация	Sc	Ba	As	Cs	Ag	Zn	Na	Br	Co	U	Ca	Rb	Cr	Sr
Tomsk-Seversk	1,43	1,43	1,37	1,36	1,30	1,27	1,23	1,20	1,13	1,12	1,10	0,83	0,62	0,59
	Nd	Yb	Lu	Ta	Eu	Hf	Sm	Sc	Fe	Ce	Th	Sr	Co	La
Кызыл	3,44	2,61	2,50	2,40	2,25	2,07	2,04	2,00	2,00	1,86	1,69	1,48	1,46	1,39
Kyzyl	As	Ca	Cs	Ba	Na	Br	Tb	U	Cr	Sb	Rb	Ag	Zn	Au
	1,27	1,17	1,16	1,16	1,12	1,05	1,00	0,95	0,93	0,84	0,78	0,65	0,54	0,30
	Cs	Rb	Au	Ta	Nd	Ag	Tb	Zn	La	Br	Ce	Ba	Sm	Sc
Закаменск	35,11	3,16	2,53	2,27	2,20	2,19	2,17	2,07	2,05	2,04	1,86	1,71	1,58	1,42
Zakamensk	Hf	Eu	Sr	Lu	Fe	Ca	Co	Cr	As	Sb	Yb	U	Na	Th
	1,23	1,17	1,01	1,00	0,98	0,97	0,95	0,93	0,83	0,77	0,66	0,64	0,54	0,51
	Ca	La	Br	Rb	Th	Ag	<u>Sm</u>	Cs	Fe	Co	Hf	Na	Eu	Zn
Усть-Баргузин	15,48	6,02	4,77	4,77	4,69	4,48	4,34	3,98	3,67	3,39	3,38	3,30	2,88	2,56
Ust-Barguzin	Ba	Nd	Sr	Lu	Ta	Sc	Ce	Cr	<u>Tb</u>	U	Sb	Au	Yb	As
6	2,45	2,20	2,01	1,95	1,77	1,55	1,06	1,00	0,93	0,84	0,60	0,56	0,55	0,24
	U	Cs	Th	As	Lu	Rb	Ce	Sm	Yb	La	Br	Eu	Ta	Hf
Краснокаменск	6,53	4,90	3,05	2,72	2,50	2,32	2,25	2,09	2,05	2,01	2,00	2,00	2,00	1,93
Krasnokamensk	Tb	Sr	Fe	Ba	Nd	Ca	Zn	Sc	Ag	Sb	Au	Cr	Co	Na
	1,67	1,67	1,51	1,38	1,31	1,22	1,20	1,20	1,09	1,06	1,00	0,81	0,64	0,53
	Nd	Ce	La	Tb	<u>S</u> m	Lu	Eu	Th	Ta	Hf	Ba	Rb	Yb	Cs
Благовещенск	3,92	3,83	3,71	3,67	3,64	3,33	3,25	3,25	3,20	2,74	2,36	2,29	2,27	2,00
Blagoveshchensk	Na	Zn	Fe	As	Ço	Sc	Br	Sb	U	Sr	Cr	Au	Ça	Ag
	1,82	1,71	1,68	1,50	1,41	1,33	1,24	1,20	1,19	1,06	1,02	1,00	0,96	0,78

Примечание: в знаменателе указано значение коэффициента концентрации (Кс); красным цветом выделены элементы и значения Кс>3, жирным шрифтом – Кс>2.

Note: the value of concentration coefficient (Kc) is given in denominator; the elements and values of Kc>3 are highlighted, Kc>2 are highlighted in bold.

казывает, что в нем наблюдаются существенные геохимические различия (табл. 1). Так, по возрастающему количеству элементов, встречающихся в максимальных средних содержаниях, может быть выстроена следующая последовательность городов: Актобе (Cr) – Павлодар (Sc) – Экибастуз (Br, Co) – Тараз (As, Sr) – Краснокаменск (Ca, As, Rb, Cs, U) – Томск-Северская агломерация (Au, Yb, Eu, Nd, Sm) – Благовещенск (Rb, Ba, La, Ce, Th) – Усть-Каменогорск (Na, Zn, As, Sb, Ta, Ag) – Усть-Баргузин (Na, Rb, Ag, La, Ce, Th). Особенно ярко их геохимическая специализация видна при рассмотрении геохимических рядов элементов, ранжированных по Кс в порядке убывания их значений (табл. 2). Значимыми Кс принимались значения более 3.

Анализ табл. 2 показывает, что в двух городах Казахстана (Актобе и Павлодар) отмечается максимальное накопление хрома. Это, вероятно, объясняется тем, что в Актобе работает мощное производство по переработке хромитовых руд Кемпирсайского месторождения. В Павлодаре действует крупный трубопрокатный завод, осуществляющий выпуск стальных бесшовных труб, а также завод ферроалюминиевых сплавов для нефтегазовой отрасли и машиностроительного комплекса. Также в 20 км от Павлодара с наветренной стороны находится Аксуский завод ферросплавов – ведущее металлургическое предприятие Казахстана, основу производства которого составляют хромистые, кремнистые и марганцевые сплавы.

Урановая геохимическая специализация территории Экибастуза определяется эксплуатацией крупнейших в мире каменноугольных разрезов «Богатырь» и «Восточный», а также наличием мощнейших электростанций ГРЭС-1 и ГРЭС-2, использующих этот уголь в объеме свыше 9 млн тонн и около 4 млн тонн в год соответственно. Согласно опубликованным данным [26], среднее содержание урана в углях Экибастузского каменноугольного бассейна составляет 0,9 г/т, а в золе угля – 2,5 г/т. Среднее содержание урана в золе листьев тополя находится на сопоставимом уровне – 1,2 г/т.

Уран-ториевая специализация установлена для городов Тараз и Краснокаменск и объясняется, прежде всего, спецификой действующих на их территориях предприятий. В Таразе ведется интенсивная переработка фосфоритовых руд, содержащих в своем составе высокие концентрации (n·10 г/т) урана [27], а в городе Краснокаменске добывают и перерабатывают урановые руды Стрельцовской группы месторождений. В геохимическом спектре листьев тополя Краснокаменска отмечаются также повышенные концентрации цезия, что, на наш взгляд, отражает геохимические особенности горных пород, в которых залегают данные руды. Именно в этом районе в свое время Г.А. Шатковым и др. (1969) были описаны богатые Cs-содержащие вулканические стекла – перлиты [28].

Цезий-рубидиевая геохимическая специализация листьев тополя наблюдается и на территории г. Закаменска, где с 1934 по 1996 г. функционировал крупнейший Джидинский вольфрамово-молибденовый комбинат, который перерабатывал молибденовые и вольфрамовые руды Первомайского, Инкурского и Холтосонского месторождений на трех обогатительных фабриках [29]. Сs и Rb являются попутными компонентами в рудах данных месторождений, поскольку вмещающие рудные тела породы интенсивно грейзенизированы. Общеизвестно, что слюды являются минераламиконцентратами этих элементов.

Для Усть-Каменогорска ранее было установлено, что основными источниками поступления элементов, выделившихся как специфичные, являются Sb, Ag – свинцово-цинковый комбинат «Казцинк», Та – Ульбинский металлургический завод [16, 17].

Избыточные содержания преимущественно легких и средних лантаноидов цериевого ряда (La, Ce, Nd, Tb, Sm, Eu), а также некоторых рассеянных редких (Ta, Hf) и радиоактивных (Th) элементов в листьях тополя фиксируются на территории Благовещенска. По-видимому, данный спектр элементов является индикатором петрогенного фактора, обусловленным ветровым переносом материала интрузивных и вулканогенных пород кислого состава, развитых на данной территории.

В Томск-Северской агломерации относительно среднего содержания элементов в золе листьев тополя в совокупной выборке проб всех изученных городов наблюдается обогащение тяжелыми (Yb, Lu), средними (Eu, Sm, Tb) и не значительное обогащение легкими (La, Ce, Nd) лантаноидами, причем максимальные коэффициенты концентрации имеют тяжелые и средние редкоземельные элементы. Ранее мы высказывали мысль о том, что подобная геохимическая специализация природных сред в этом районе связана с зоной влияния предприятий ядерно-топливного цикла, где в процессах ядерного деления радиоактивных элементов может образовываться группа осколочных элементов: редких земель, брома, золота и ряд других компонентов [30].

Отдельного дополнительного изучения требует вопрос о нахождении золота как приоритетного индикаторного элемента в золе листьев тополя в Таразе и Павлодаре. Источники его происхождения не установлены. Хотя для первого таковыми могут быть фосфоритоносные формации черных сланцев, которые, как правило, обогащены золотом.

Для решения многих прикладных задач в геохимических исследованиях нередко используются отношения радиоактивных и редкоземельных элементов. Изучение их распределения в природных средах дает возможность выявить различные классификационные признаки, установить неизвестные закономерности, оценить источники посту-



Рис. 3. Геохимическая типизация некоторых городов Казахстана, юга Сибири и Дальнего Востока России по отношениям редкоземельных и радиоактивных элементов в золе листьев тополя: 1 – Тараз, 2 – Павлодар, 3 – Экибастуз, 4 – Усть-Каменогорск, 5 – Актобе, 6 – Томск-Северск, 7 – Благовещенск, 8 – Кызыл, 9 – Краснокаменск, 10 – Колпашево, 11 – Усть-Баргузин (условно фоновый район), 12 – Закаменск. I–III – геохимические группы

**Fig. 3.** Geochemical typification of some Kazakhstan, southern Siberia and the Russian Far East cities in relation to the ratio of rare earth and radioactive elements in poplar leaf ash: 1 – Taraz, 2 – Pavlodar, 3 – Ekibastuz, 4 – Ust-Kamenogorsk, 5 – Aktobe, 6 – Tomsk-Seversk, 7 – Blagoveshchensk, 8 – Kyzyl, 9 – Krasnokamensk, 10 – Kolpashevo, 11 – Ust-Barguzin (background area), 12 – Zakamensk. I–III – Geochemical groups

пления вещества и степень его дифференциации [16, 30].

Например, отношение Th к U в растительных и почвенных средах с одной стороны отражает геохимический состав подстилающих горных пород на условно фоновых территориях и территориях городов, где отсутствует крупное промышленное производство, а с другой – позволяет выявить нарушения природного баланса этих элементов, вызванных техногенезом, на территории городов с крупным промышленным производством [25].

По нашим данным, максимальные значения отношения Th к U в золе листьев тополя наблюдаются в г. Благовещенске – 2,9, и пос. Усть-Баргузин -2,3 (рис. 3, a), что, вероятно, связано преимущественно с петрогенным фактором среды – произрастанием на кислых вулканогенных и гранитоидных комплексах Благовещенского выступа Амурского геоблока и Баргузинского выступа Байкало-Витимской складчатой области соответственно. Повышенные значения Th/U-отношения (1,8–1,9) определены в золе листьев тополя на территории г. Кызыле, г. Павлодара и Томск-Северской агломерации. В отношении последней территории величина показателя Th/U сопоставима со значениями, полученными другими исследователями для мхов и лишайников, которые находятся на уровне 1,6–1,8, а также близки к таковым в торфах верховых болот Томской области [31].

Минимальные значения отношения Th к U в золе листьев тополя являются техногенной аномалией и установлены на территории г. Экибастуза – 0,2, г. Усть-Каменогорска – 0,4 и г. Краснокаменска – 0,5 (рис. 3, а). В двух последних городахфункционируют крупные предприятия металлургического и горнодобывающего комплексов с источниками эмиссии урана в окружающую среду.Что касается г. Экибастуза, то Th/U-аномалия,возможно, связана со значительными выбросамивредных веществ, включая U и Th, в атмосферу,вследствие использования высокозольных углейна местных ГРЭС и ТЭЦ, и недостаточной ихочисткой золоулавливающими установками.

Использование различных индикаторных отношений РЗЭ дало возможность продемонстрировать высокодифференцированный характер распределения лантаноидов в золе листьев тополя на исследованных территориях и провести геохимическую типизацию городов, что отражено на рис. 3,  $\delta$ -и. На приведенном рисунке видно, что уверенно выделяются три геохимические группы по соотношению содержания легких и тяжелых лантаноидов.

Первая группа выделяется на севере Казахстана в городах: Экибастуз, Усть-Каменогорск и Актобе (рис. 3,  $\delta$ - $\infty$ ). Для данной группы характерны низкие содержания, как легких, так и тяжелых РЗЭ и не высокие значения La/Yb (11,7-13,3), La/Lu (90-120), La/Sm (5,6-7,5) отношений, а также отношений суммы легких и средних, легких и тяжелых лантаноидов: La+Ce/Sm+Eu (13,5–17,2), La+Ce/Yb+Lu (29,2–35,0).

Незначительное преобладание содержаний легких над тяжелыми РЗЭ наблюдается в золе листьев тополя в промежуточной второй геохимической группе, проявляющейся на территории Павлодара, Тараза, Кызыла, Закаменска и Краснокаменска (рис. 3, *в*, *е*).

В третьей геохимической группе обращает на себя внимание неравномерный характер обогащения золы листьев тополя легкими и тяжелыми P3Э. Резкое преобладание легких лантаноидов над тяжелыми лантаноидами и легких над средними в золе листьев тополя выявлено на территории Благовещенска, Колпашева и пос. Усть-Баргузин: La/Yb (27,7–73,5), La/Lu (152–227), La/Sm (7,3–14,3). Максимальные значения отношений P3Э в данной группе наблюдаются в пос. Усть-Баргузин (рис. 3, *б*, *в*, *д*, *е*).

На территории Томск-Северской агломерации, несмотря на аномально высокие содержания РЗЭ, значения их отношений La/Sm (7,0), La/Yb (12,6), La/Lu (139) не велики, вследствие, как было отмечено ранее, высоких содержаний средних и тяжелых лантаноидов (рис. 3,  $\delta$ , e-u): Sm (0,78 г/т), Eu (0,19 г/т), Yb (0,44 г/т) и Lu (0,04 г/т).

#### Заключение

На основании вышеизложенного материала можно сделать следующие выводы:

- 1. Общий характер распределения химических элементов в золе листьев тополя урбанизированных территорий подчиняется универсальным геохимическим законам. По нормированным относительно кларковых значениям (>3) элементов установлена характерная группа биофильных элементов (Br, Zn), а также специфическая группа (Au, Ag, Sr) элементов, которая, вероятно, отражает геохимическую специфичность тополя. В результате кластерного анализа выделено шесть ассоциаций литофильных, халькофильных и сидерофильных элементов. Факторный анализ позволил уточнить структуру взаимосвязей между выделенными ассоциациями элементов.
- 2. Уровни концентрации основных макроэлементов, элементов примесей, включая радиоактивные и РЗЭ в золе листьев тополя, закономерно отражают геохимическую специализацию урбанизированных территорий как в промышленно развитых, так и в фоновых районах юга Сибири, Дальнего Востока России и Казахстана.
- 3. Геохимические ряды химических элементов являются биогеохимическими индикаторами природной и промышленной специализации урбанизированных территорий различного хозяйственного использования, включая предприятия топливно-энергетического, металлургического и горнодобывающего комплексов.

- Высокие значения показателя торий-уранового отношения (>2) характеризуют состав подстилающих горных пород на условно фоновых территориях и территориях промышленно слаборазвитых городов, а низкие значения показателя (<1) – свидетельствуют о нарушении природного баланса этих элементов, вызванных техногенезом на территории городов с крупным промышленным производством.
- Использование индикаторных отношений РЗЭ различного вида дало возможность продемонстрировать различный характер распределения лантаноидов в золе листьев тополя на исследованных территориях и выделить среди них три отличных друг от друга геохимических типа:
   с низкими содержаниями легких и тяжелых РЗЭ; 2) с незначительным превышением содержаний легких над тяжелыми РЗЭ и 3) дифференцированный, с резким преобладанием лег-

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Higher plants as accumulative bioindicators / P. Weiss, I. Offenthaler, R. Ohlinger, J. Wimmer // Bioindicators and biomonitors / Eds. B.A. Markert, M.A. Breure, G.H. Zechmeister. Oxford: Elsevier Science Ltd., 2003. P. 465–500.
- Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. P. IV: Sampling and analysis of needles and leaves / K. Stefan, H. Raitio, U. Bartels, A. Fürst. Geneva: UN-ECE, ICP Forests, 2000. 47 p.
- Martin M., Coughtrey P. Biological monitoring of heavy metal pollution: land and air. - London: Applied Science, 1982. - 475 p.
- Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants, fourth ed. – BocaRaton, USA: CRC Press, 2011. – 505 p.
- Bargagli R. Trace elements in terrestrial plants: an ecological approach to biomonitoring and biorecovery. M.: GEOS, 2005. 457 p.
- Рихванов Л.П., Архангельская Т.А., Несветайло В.Д. Изучение уровня и динамики накопления делящихся радионуклидов в годовых кольцах деревьев // Геохимия. 2002. № 11. С. 1238–1245.
- Rühling A., Tyler G. An ecological approach to the lead problem // Botaniska Notiser. – 1968. – № 121. – P. 321–342.
- Goodman G.T., Roberts T.M. Plants and soils as indicators of metals in the air // Nature, Load. – 1971. – № 231. – P. 287–292.
- Little P., Martin M.H. A survey of zinc, lead and cadmium in soil and natural vegetation around a smelting complex // Environmental Pollution. - 1972. - № 3. - P. 241-254.
- Lepp N.W. The potential of tree-ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns // Environmental Pollution. – 1975. – № 9 (1). – P. 49–61.
- Djingova R., Wagner G., Peshev D. Heavy metal distribution in Bulgaria using Populus nigra `Italicar' as biomonitor // Science of the Total Environment. - 1995. - № 172. - P. 151-158.
- Trace element biomonitoring by leaves of Populus nigra L. from Western Anatolia, Turkey / S. Baslar, Y. Dogan, N. Yenil, S. Karagoz, H. Bag // Journal of Environmental Biology. – 2005. – № 26. – P. 665–668.
- Testing applicability of black poplar bark to heavy metal air pollution monitoring in urban and industrial regions / A.N. Berlizov, O.B. Blum, R.H. Filby, I.A. Malyuk, V.V. Tryshyn // Science of the Total Environment. 2007. № 372. P. 693–706.

ких лантаноидов над тяжелыми и легких над средними.

Полученные данные возможно использовать для количественной оценки эколого-геохимического состояния урбанизированных территорий, для изучения формирования биогеохимических провинций, а также могут быть учтены в ближайшем будущем при обновлении карты биогеохимического районирования России и сопредельных территорий.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РНФ № 15-17-10011.

Авторы выражают благодарность к.б.н. Н.П. Корогод, к.б.н. Г.Е. Асылбековой, к.б.н. Л.М. Павловой, к.х.н. В.И. Радомской, к.г.-м.н. Б.Р. Соктоеву, студентам Ж.Е. Абикеевой, Ж.М. Алдонгаровой, Е.А. Литусовой, Е.Я. Намчаку, З.Т. Шоншабаевой, А.А. Могилеву за помощь в отборе, подготовке проб и первичной обработке материалов, а также А.Ф. Судыко и Л.Ф. Богутской за выполнение аналитических работ.

- 14. Биоиндикация урбоэкосистемы г. Павлодара по содержанию химических элементов в золе листвы тополя черного Populus nigra L. / Б.Х. Шаймарданова, Г.Е. Асылбекова, Н.В. Барановская, А.Б. Бигалиев, Н.П. Корогод // Вестник Томского государственного университета. – 2010. – № 338. – С. 212–216.
- Есенжолова А.Ж., Панин М.С. Биоиндикационная способность листьев древесных и кустарниковых насаждений для оценки загрязнения среды тяжелыми металлами в зоне действия металлургического комплекса // Экология и промышленность России. – 2013. – № 7. – С. 49–53.
- 16. Ялалтдинова А.Р., Барановская Н.В., Рихванов Л.П. Влияние выбросов промышленных предприятий г. Усть-Каменогорска на формирование элементного состава листьев тополя // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2014. – № 2 (85). – С. 108–113.
- Ялалтдинова А.Р. Элементный состав растительности как индикатор техногенного воздействия на территории г. Усть-Каменогорска: дис. ... канд. геол.-мин. наук. – Томск, 2015. – 172 с.
- Элементный состав листвы тополя как биогеохимический индикатор промышленной специализации урбасистем / Л.П. Рихванов, Д.В. Юсупов, Н.В. Барановская, А.Р. Ялалтдинова // Экология и промышленность России. – 2015. – Т. 19. – № 6. – С. 58–63.
- Mercury uptake into poplar leaves / M. Assad, J. Parelle, D. Cazaux, F. Gimbert, M. Chalot, F. Tatin-Froux // Chemosphere. 2016. № 146. P. 1–7.
- Trace element Composition of poplar in Mongolain Cities / N.E. Kosheleva, I.V. Timofeev, N.S. Kasimov, T.M. Kiselyova, A.V. Alekseenko, O.I. Sorokina // Biogenic-Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems, Lecture Notes in Earth System Sciences / Eds. O.V. Frank-Kamenetskaya et al. – Springer, 2016. – P. 165–177.
- Царев А.П. Сортоведение тополя. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1986. – 152 с.
- 22. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. – М.: ИПК «Издательство стандартов», 2002. – 31 с.
- Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. Carlton: Blackwell Scientific Publication, 1985. 312 p.

- Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. – М.: Высшая школа, 1988. – 328 с.
- Барановская Н.В. Закономерности накопления и распределения химических элементов в организмах природных и природно-антропогенных экосистем: дис. ... д-ра биол. наук. – Томск, 2011. – 373 с.
- Geochemistry of radioactive elements (U, Th) in coal and peat of northern Asia (Siberia, Russian Far East, Kazakhstan, and Mongolia) / S.I. Arbuzov, A.V. Volostnov, L.P. Rikhvanov, A.M. Mezhibor, S.S. Ilenok // International Journal of Coal Geology. - 2011. - № 86 (4). - P. 318-328.
- Арбузов С.И., Рихванов Л.П. Геохимия радиоактивных элементов: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 300 с.
- Шатков Г.А., Гущин Е.Н. О высоких содержаниях цезия в кислых вулканических стеклах // Геохимия. 1969. № 12. С. 1510 – 1513.

- Смирнова О.К., Плюснин А.М. Джидинский рудный район (проблемы состояния окружающей среды). – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. – 181 с.
- Радиоактивные элементы в окружающей среде / Л.П. Рихванов, С.И. Арбузов, Н.В. Барановская и др. // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 311. № 1. С. 128–136.
- Межибор А.М., Большунова Т.С. Биогеохимическая характеристика сфагновых мхов и эпифитных лишайников в районах нефтегазодобывающего комплекса Томской области // Известия Томского политехнического университета. 2014. № 325 (1). С. 205–213.

Поступила 29.03.2016 г.

#### Информация об авторах

*Юсупов Д.В.*, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Рихванов** Л.П., доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Барановская H.B., доктор биологических наук, профессор кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

*Ялалтдинова А.Р.*, PhD, кандидат геолого-минералогических наук, ассистент кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

#### UDC 550.47

# GEOCHEMICAL FEATURES OF POPLAR LEAF ELEMENTAL COMPOSITION IN URBAN AREAS

# Dmitry V. Yusupov<sup>1</sup>,

yusupovd@mail.ru

# Leonid P. Rikhvanov<sup>1</sup>,

rikhvanov@tpu.ru

#### Natalia V. Baranovskaya<sup>1</sup>,

natalya.baranovs@mail.ru

#### Albina R. Yalaltdinova<sup>1</sup>,

yalaltdinova.aly@mail.ru

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

**Relevance of the work** is caused by the necessity of obtaining new data on natural and anthropogenic geochemical processes, occurring under conditions of widespread urbanization and industrial development, the development of biogeochemical indicators to measure the impact of environmental factors on human health and urban systems.

**The main aim** of the study is quantitative estimation of factors of natural and man-made biogeochemical peculiarities of urban system with intensive transport and industrial infrastructure based on the data of elemental analysis of poplar leaf ash.

**The methods used in the study:** selection of poplar leaf samples on a uniform grid of 2×2,  $1\times1$ , 0,5×0,5 km; ashing the samples at 450 °C with determination of ash content in accordance with GOST 26929–94; quantitative instrumental neutron activation analysis (determination of content of 28 chemical elements); empirical data processing and analysis by correlation, cluster and factor (method of principal components) analyzes, as well as with the use of indicator ratios: Th/U, La/Th, La/Lu, La/Yb, La/Sm, Ce/Nd, La+Ce/Sm+Eu, La+Ce/Yb+Lu.

**The results.** The authors have determined the contents of some major (Na, Ca, Fe), trace, rare earth (REE) and radioactive (U, Th) elements in poplar leaf ash in some cities of Kazakhstan, southern Siberia and Far East of Russia. General character of element chemical distributions in samples follows the universal geochemical law. Biophil (Br, Zn) and specific for biological species (Au, Ag, Sr) elements are accumulated in poplar leaf ash. The authors determined the abnormal geochemical associations of elements for urban systems with different industrial specialization. It is shown that the high value of the ratio Th/U (>2) mainly reflect the impact of natural environmental factor, and low values of Th/U value (<1) are related to the influence of technogenic factors. Three different geochemical types of urban systems were allocated by the ratio of light and heavy rare earth elements. The data obtained can be used for quantitative assessment of environmental and geochemical status of the urbanized areas, to explore the formation of biogeochemical provinces, and they may also be considered to update the map of biogeochemical zoning of Russia and adjacent territories in the near future.

#### Key words:

Poplar leaf ash, trace and rare earth elements, uranium, thorium, indicating ratios, instrumental neutron activation analysis, geochemical specialization, biogeochemical indication, urban system.

#### The research was partially financially supported by the RSF no. 15-17-10011.

The authors express thanks to the candidates of sciences N.P. Korogod, G.E. Asylbekova, L.M. Pavlova, V.I. Radomskaya, B.R. Soktoev and to the students Zh.E. Abikeeva, Zh.M. Aldongarova, E.A. Litusova, E.Ya. Namchak, Z.T. Shonshabaeva, A.A. Mogilev assistance in sampling and samples preparing and primary material processing as well as to A.F. Sudyko and L.F. Bogutskaya for analytic work.

#### REFERENCES

- Weiss P., Offenthaler I., Ohlinger R., Wimmer J. Higher plants as accumulative bioindicators. *Bioindicators and biomonitors*. Eds. B.A. Markert, M.A. Breure, G.H. Zechmeister. Oxford, Elsevier Science Ltd., 2003. pp. 465–500.
- Stefan K., Raitio H., Bartels U., Fürst A. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Part IV: Sampling and analysis of needles and leaves. Geneva, UN-ECE, ICP Forests, 2000. 47 p.
- Martin M., Coughtrey P. Biological monitoring of heavy metal pollution: land and air. London, Applied Science, 1982. 475 p.
- Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants, fourth ed. BocaRaton, USA, CRC Press, 2011. 505 p.

- Bargagli R. Trace elements in terrestrial plants: an ecological approach to biomonitoring and biorecovery. Moscow, Geos Publ., 2005. 457 p.
- Rikhvanov L.P., Arkhangelskaya T.A., Nesvetaylo V.D. Izuchenie urovnya i dinamiki nakopleniya delyashchikhsya radionuklidov v godovykh koltsakh derevev [Study of level and dynamics of fissile radionuclides accumulation in annual tree rings]. *Geochemistry International*, 2002, no. 11, pp. 1238–1245.
- Rühling A., Tyler G. An ecological approach to the lead problem. Botaniska Notiser, 1968, no. 121, pp. 321–342.
- 8. Goodman G.T., Roberts T.M. Plants and soils as indicators of metals in the air. *Nature*, *Load*, 1971, no. 231, pp. 287–292.
- Little P., Martin M.H. A survey of zinc, lead and cadmium in soil and natural vegetation around a smelting complex. *Environmental Pollution*, 1972, no. 3, pp. 241–254.

- Lepp N.W. The potential of tree-ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. *Environmental Pollution*, 1975, no. 9 (1), pp. 49-61.
- 11. Djingova R., Wagner G., Peshev D. Heavy metal distribution in Bulgaria using *Populus nigra `Italicar*' as biomonitor. *Science of the Total Environment*, 1995, no. 172, pp. 151–158.
- Baslar S., Dogan Y., Yenil N., Karagoz S., Bag H. Trace element biomonitoring by leaves of *Populus nigra L*. from Western Anatolia, Turkey. *Journal of Environmental Biology*, 2005, no. 26, pp. 665–668.
- Berlizov A.N., Blum O.B., Filby R.H., Malyuk I.A., Tryshyn V.V. Testing applicability of black poplar (*Populus nigra L.*) bark to heavy metal air pollution monitoring in urban and industrial regions. *Science of the Total Environment*, 2007, no. 372, pp. 693-706.
- 14. Shaimardanova B.Kh., Asylbekova G.E., Baranovskaya N.V., Bigaliev A.B., Korogod N.P. Bioindication of urban system of Pavlodar on the content of chemical elements in black poplar leaf ash *Populus nigra L. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universite*ta, 2010, no. 338, pp. 212–216. In Rus.
- 15. Esenzholova A.Zh., Panin M.S. Bioindication capability of tree and shrub leaves to assess environmental contamination with heavy metals in the vicinity of metallurgical complex. *Ecology and industry of Russia*, 2013, no. 7, pp. 49–53. In Rus.
- Yalaltdinova A.R., Baranovskaya N.V., Rikhvanov L.P. Ust-Kamenogorsk industrial emission effect on poplar leaves element composition formation. *Bulletin of Irkutsk State technical Uni*versity, 2014, no. 2 (85), pp. 108–113. In Rus.
- Yalaltdinova A.R. Elementnyy sostav rastitelnosti kak indikator tekhnogennogo vozdeystviya na territorii g. Ust-Kamenogorska. Dis. Kand. nauk [Elemental composition of vegetation as an indicator of technogenic influence in Ust-Kamenogorsk city. Cand. Diss.]. Tomsk, 2015. 172 p.
- Rikhvanov L.P., Yusupov D.V., Baranovskaya N.V., Yalaltdinova A.R. Elemental composition of the poplar foliage as a biogeochemical indicator of industrial specialization of urban systems. *Ecology and industry of Russia*, 2015, no. 19 (6), pp. 58-63. In Rus.
- Assad M., Parelle J., Cazaux D., Gimbert F., M. Chalot, F. Tatin-Froux. Mercury uptake into poplar leaves. *Chemosphere*, 2016, no. 146, pp. 1–7.
- Kosheleva N.E., Timofeev I.V., Kasimov N.S., Kiselyova T.M., Alekseenko A.V., Sorokina O.I. Trace element Composition of poplar in Mongolain Cities. *Biogenic-Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems, Lecture Notes in Earth System Sciences.* Ed by O.V. Frank-Kamenetskaya. Springer, 2016. pp. 165-177.

- Tsarev A.V. Sortovedenie topolya [Terms of reference poplar species]. Voronezh, VGu Publ., 1986. 152 p.
- Gost 26929-94. Syre i produkty pishchevye. Podgotovka prob. Mineralizatsiya dlya opredeleniya soderzhaniya toksichnykh elementov [State standard 26929-94. Raw materials and food products. Sample preparation. Mineralization for determination of the toxic element contents]. Moscow, IPK standards Publ. house, 2002. 31 p.
- Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. Carlton, Blackwell Scientific Publication, 1985. 312 p.
- Glazovskaya M.A. Geokhimiya prirodnykh i tekhnogennykh landshaftov SSSR [Geochemistry of natural and man-made landscapes of the USSR]. Moscow, High School Publ., 1988. 328 p.
- Baranovskaya N.V. Zakonomernosti nakopleniya i raspredeleniya khimicheskikh elementov v organizmakh prirodnykh i prirodnoantropogennykh ekosistem. Dis. Dokt. nauk [Regularities of chemical elements accumulation and distribution in the organisms of natural and natural-anthropogenic ecosystems. Dr. Diss.]. Tomsk, 2011. 373 p.
- Arbuzov S.I., Volostnov A.V., Rikhvanov L.P., Mezhibor A.M., Ilenok S.S. Geochemistry of radioactive elements (U, Th) in coal and peat of northern Asia (Siberia, Russian Far East, Kazakhstan, and Mongolia). *International Journal of Coal Geology*, 2011, no. 86 (4), pp. 318–328.
- Arbuzov S.I., Rikhvanov L.P. Geokhimiya radioaktivnykh elementov [Geochemistry of radioactive elements]. Tomsk, TPU Publ., 2009. 300 p.
- Shatkov G.A., Gushchin E.N. O vysokikh soderzhaniyakh tseziya v kislykh vulkanicheskikh steklakh [High content of cesium in acidic volcanic glasses]. *Geochemistry International*, 1969, no. 12, pp. 1510–1513.
- Smirnova O.K., Plyusnin A.M. Dzhidinskiy rudny rayon (problemy sostoyaniya okruzhayushchey sredy) [Dzhidinsky ore district (problems of the environmental state)]. Ulan-Ude, BNTS SO RAN Publ., 2013. 181 p.
- Rikhvanov L.P., Arbuzov S.I., Baranovskaya N.V. Radioaktivnye element v okruzhayushchey srede [Radioactive elements in the environment]. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, 2007, vol. 311, no. 1, pp. 128–136.
- Mezhibor A.M., Bolshunova T.S. Biogeochemical characteristics of sphagnum mosses and epiphytic lichens in the regions of oil and gas complex of Tomsk region. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 325, no. 1, pp. 205–213. In Rus.

Received: 29 March 2016.

#### Information about the authors

Dmitry V. Yusupov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Leonid P. Rikhvanov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

- Natalia V. Baranovskaya, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.
- Albina R. Yalaltdinova, PhD, Cand. Sc., assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.
УДК 536.468

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ГОРЕНИЕ УГОЛЬНОГО ТОПЛИВА

## Кузнецов Артем Валерьевич<sup>1</sup>,

temkansu@yandex.ru

## Бутаков Евгений Борисович<sup>1</sup>,

e butakov@mail.ru

<sup>1</sup> Институт теплофизики СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Солнечная, 1/1.

Ужесточение требований к повышению эффективности топливоиспользования и защите окружающей среды от вредных выбросов явилось мощным стимулом для развития новых перспективных технологий использования твердого топлива, позволяющих решить эколого-экономические проблемы. В связи с этим необходимость повышения качества угольного топлива, изучения и улучшения реакционных свойств углей различной степени метаморфизма имеет значимую практическую применимость. **Цель работы:** создание методики и исследование влияния процесса механоактивационного измельчения на химическую активность углей различной степени метаморфизма.

**Методы исследования:** изучение процесса термоокислительной деструкции с помощью термогравиметрического анализа, определение температуры самовоспламенения угольной пылевзвеси в вертикальной трубчатой печи, расчет констант реакции горения и энергии активации.

**Результаты.** Получены первые оценки влияния механоактивационного измельчения на химическую активность угольной пылевзвеси с помощью дифференциально-термического анализа. Создан экспериментальный стенд, разработана и апробирована методика определения температуры пылевзвеси. Получены первые результаты по использованию методики измерения температуры воспламенения пылевзвеси углей различной стадии метаморфизма для изучения их кинетических характеристик в процессе воспламенения. Получены энергия активации и константа скорости реакции для бурого и каменного углей, измельчённых на различных мельницах. Для бурого угля, измельченного на виброцентробежной мельнице, энергия активации и константа скорости реакции составила 115385 кДж/моль и 1,97·10' м/с, а для угля, полученного на дезинтеграторе, – 103126 кДж/моль и 2,24·10<sup>6</sup> м/с. Эти же величины были получены и для каменного угля, 125000 кДж/моль и 1,26·10' м/с, 124185 кДж/моль и 1,23·10<sup>7</sup> м/с соответственно. Полученные в ходе выполнения работ результаты являются новыми. Новизна состоит в использова нии особых экспериментальных подходов и в обработке данных для оценки кинетических констант процессов выхода летучих веществ и горения коксового остатка применительно к углям, прошедшим предварительную высокоэнергетическую обработку.

#### Ключевые слова:

Микропомол, энергия активации, механоактивация, термоокислительная деструкция, термогравиметрический анализ, дезинтегратор.

#### Введение

Уголь – самое распространенное в мире и в России энергетическое топливо, поэтому повышение его реакционных свойств с приближением их к газомазутным топливам несомненно актуально. Установленный в ИТ СО РАН факт повышения химической активности углей при механоактивационном измельчении позволяет расширить области использования углей в энергетических технологиях. При этом актуальным становится определение химической активности углей при их механической обработке. На первой стадии исследований нами использовался термогравитационный метод, требующий значительного времени при скорости нагрева образцов – 10-30 °С/мин, что не сопоставимо с реальными процессами горения пылеугольного топлива. Поэтому предпринята попытка использования методики определения химической активности на стадии воспламенения по температуре вспышки.

Известно, что воспламенение пылевзвеси может протекать гомогенно – в объеме вокруг частицы, или гетерогенно – с прямым воздействием кислорода по всей поверхности угольной частицы. В зависимости от содержания летучих веществ и размера частиц возможны различные механизмы воспламенения.

Один из методов регистрации воспламенения основывается на фиксации температуры в вертикально нагретой трубе. Один из первых примеров подобного способа изучения воспламенения предложен в работе Godbert-Greenwald (G-G) [1]. В дальнейшем данный метод совершенствовался, модифицировался в зависимости и от вида топлива [2, 3].

### Воспламенение и горение угольной пыли

Натуральное твердое топливо состоит из минеральной и органической частей. В состав органической части входит углерод, кислород, водород, азот и сера; эти элементы принимают непосредственное участие в процессе горения и определяют горючую массу топлива. Энергетическая ценность твердого топлива заключена в его горючей части, которая состоит из летучих веществ и коксового остатка. В зависимости от степени метаморфизма угля в нем содержится различное количество летучих веществ, отличающихся по энергетической ценности. Чем больше геологический возраст твердого топлива, тем выше его теплотворная способность и ниже содержание летучих. Температура начала выхода летучих также зависит от возраста угля. У бурых углей летучие начинают выделяться при подогреве ~ 170 °С, а у антрацита ~ 380–400 °С. Летучие представляют собой смесь газов разложения и паров конденсирующихся веществ, содержащихся в угле. Наличие летучих в твердом топливе упрощает его воспламенение, так как их горение начинается при более низкой температуре. Основным этапом в процессе горения углей является горение углерода в коксовом остатке, так как в нем заключена основная энергетическая ценность.

Горение пылеугольного факела – сложный физико-химический процесс, включающий в себя целый ряд химических, теплофизических и аэродинамических явлений. Поэтому при практическом рассмотрении горения индивидуальных частиц, как базового принципа пылеугольного факела приходится схематизировать процессы, но для качественной оценки отдельных стадий и процесса в целом их существенно упрощают. Имеется много литературных данных по экспериментальному исследованию отдельных стадий горения угольной частицы, в которых представлено чаще всего использование определенного вида угля при определенных условиях, таких как скорость нагрева, размер частиц и температурный уровень процесса. Время выхода летучих коррелирует с временем прогрева частицы, которое достаточно просто рассчитывается [4]. Двойственная природа горючей части твердого топлива позволяет выделить две характерные стадии процесса горения. Первая стадия – это подготовка топлива к горению, в течение которой происходит сушка топлива, разложение и выход летучих веществ и их горение. Эта стадия занимает около 10 % времени горения топлива. Вторая стадия – стадия горения кокса, которая занимает значительное время. Эта стадия начинается сразу после окончания выхода и сгорания летучих, характеризуется быстрым разогревом коксовой массы и ее выгоранием. Горение коксового остатка, в свою очередь, определяется целым рядом факторов: реакционной способностью полукокса, зольностью угля, аэродинамической обстановкой в камере сгорания, пористостью частицы, уровнем температур. При рассмотрении горения углерода принято считать, что на внешней поверхности частиц и на поверхности пор происходят следующие итоговые гетерогенные реакции, обобщенно представляющие многостадийные адсорбционно-десорбционные механизмы химических превращений:

$$\begin{split} \mathbf{C} + \mathbf{O}_2 &= \mathbf{C}\mathbf{O}_2 + Q_1; \\ \mathbf{2C} + \mathbf{O}_2 &= \mathbf{2C}\mathbf{O} + Q_2; \\ \mathbf{C} + \mathbf{C}\mathbf{O}_2 &= \mathbf{2C}\mathbf{O} - Q_3; \\ \mathbf{C} + \mathbf{H}_2\mathbf{O} &= \mathbf{C}\mathbf{O} + \mathbf{H}_2 - Q_4. \end{split}$$

Первые две реакции являются экзотермическими, а третья и четвертая – эндотермическими. Тепловые эффекты очень слабо зависят от температуры и для практических расчетов могут быть приняты равными:  $Q_1=395$  кДж/моль,  $Q_2=219$  кДж/моль,  $Q_3=176$  кДж/моль. Кроме гетерогенных реакций существенное влияние на горение частицы может оказывать гомогенная реакция горения окиси углерода в окружающей частицу газовой среде:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 - Q_4$$
.

Пятая реакция является экзотермической и ее тепловой эффект составляет:

 $Q_4 = 2Q_1 - Q_2 = 571$  кДж/моль.

Согласно диффузионно-кинетической теории горения угля [5] суммарная скорость гетерогенной ре-

акции 
$$q = K^{1}C_{w} = \frac{KC_{0}}{1 + K / \beta} = \frac{C_{0}}{1 / K + 1 / \beta}$$
, где сопро-

тивление переходу вещества из окружающей среды

к реагирующей частице 
$$\frac{1}{K^1} = \frac{1}{K} + \frac{1}{\beta} = \frac{1}{K} + \frac{d}{\text{Nu}D}$$
,

то есть состоит из химического 1/К и диффузионного *d*/NuD сопротивлений. Здесь величина *K*<sup>1</sup>суммарная константа скорости химической реакции;  $\bar{\beta}$  – коэффициент массоотдачи; K – константа скорости реакции; С<sub>0</sub> и С<sub>w</sub> – концентрации окислителя в объеме и на поверхности; *D* – коэффициент диффузии окислителя в газе; (Nu=Bd/D≈2)- число Нуссельта. Константа скорости реакции обычно определяется по соотношению Аррениуса  $K = K_0 \exp(-E/RT)$ , где  $K_0$  – предэкспоненциальный множитель; Е – энергия активации; R – газовая постоянная; Т – температура. В случае горения при высоких температурах основное сопротивление в процессе – диффузия *d*/Nu*D*, при малых размерах частиц или низких температурах основное сопротивление – химическое. Поэтому выделяется два предельных режима процесса горения: кинетический и диффузионный. В реальном процессе воспламенения и горения частиц в пылеугольном факеле в топке котла, где реализуются переменная температура частиц топлива при их движении в потоке и полифракционный состав частиц (на стадиях выделения и горения летучих и догорания коксового остатка), возможно изменение режима горения от внешнего кинетического до внешнего переходного и внешне- и внутреннедиффузионного. Детальное экспериментальное исследование всех стадий процесса горения полидисперсных частиц представляется достаточно сложной задачей. Однако даже упрощенный анализ соотношений позволяет сделать очевидные выводы: для увеличения скорости сгорания частиц угля следует повышать температуру процесса и уменьшать диффузионное сопротивление. Повышение температуры сопряжено с рядом экологических и технологических проблем, связанных с плавкостью золы, образованием окислов азота, условиями работы материалов и т. д. [6, 7]. Именно поэтому в промышленных топочных устройствах максимальная температура в объёме не превышает 1500-1700 °С.



Рис. 1. Энергонапряженные мельницы: а) виброцентробежная; б) дезинтегратор

Fig. 1. Energy-intensive mills: a) vibrocentrifugal; b) disintegrator

#### Механическая активация твердого топлива

Тонина помола (микропомол) является важнейшим показателем эффективности работы помольных мельниц [8, 9]. При создании системы механоактивационного измельчения решающим фактором является выбор наиболее эффективного и технически просто реализуемого способа измельчения, позволяющего максимально увеличить химическую активность топлив. Для решения этой проблемы было проведено исследование влияния способов измельчения углей различных стадий метаморфизма в энергонапряженных мельницах различного типа – виброцентробежных, планетарных, дезинтеграторах (рис. 1) [10].

На первом этапе нами использовались методы дифференциально-термического анализа, позволяющие исследовать в процессе термического разложения реакционные свойства углей, подвергнутых механохимической обработке [11, 12]. Этот метод позволяет анализировать процессы термоокислительной деструкции (ТОД) угольного вещества, нагреваемого со скоростью 10-30 °С в минуту, что, конечно, отличается от реального нагрева, воспламенения и горения частиц в пылеугольном факеле в топочной камере.

В качестве объектов исследования использованы пробы углей Кузнецкого угольного бассейна марок Д и Т с зольностью  $A^c=6,46~\%$  и 6,15 % и выходом летучих компонентов  $V^{daf}=41~\%$  и 12,4 % соответственно. Пробы подвергались сверхтонкому диспергированию в мельницах, отличающихся видом механических воздействий – использовался дезинтегратор, для которого характерно ударное разрушение, и центробежно-планетарная мельница типа М-3 с истирающе-раздавливающим видом воздействия при отношении массы мелющих тел к углю 10:1.

На рис. 2 приведены кривые изменения энергии активации в процессе ТОД. Анализируя приведенные данные, можно сделать вывод, что интенсивная механическая обработка высокометаморфизованного угля повышает его реакционную способность, проявляющуюся в снижении величины энергии активации по всему температурному интервалу термоокислительной деструкции. Однако степень снижения величины этого показателя по сравнению с низкометаморфизованным длиннопламенным углем существенно ниже.



Рис. 2. Изменение энергии активации длиннопламенного угля в процессе термоокислительной деструкции: 1 – исходный образец; 2 – обработанный в дезинтеграторе; 3 – легкая фракция (d<1,4 г/см<sup>3</sup>)

**Fig. 2.** Change of activation energy of long-flame coal at thermal oxidative degradation: 1 is the original sample; 2 is the sample processed in the disintegrator; 3 is the light fraction (d<1,4 g/cm<sup>3</sup>)

Анализируя данные дифференциально-термического анализа углей различных стадий метаморфизма (рис. 2), следует отметить, что в начальной стадии термического разложения значения энергии активации в ряде случаев у исходного и механоактивированного углей могут быть близки и существенное изменение энергии активации E наблюдается после ~20 % степени термического разложения. В связи с этим оценка влияния эффекта механоактивации углей должна производиться по результатам реагирования не только в начальной стадии процесса, но и в значительной части (до 50 %) процесса выгорания пылевзвеси.

# Определение температуры воспламенения угольной пыли, подвергнутой механической активации

Продолжительность анализа при использовании методики дифференциально-термического анализа (ДТА) – довольно большая величина, в течение которой возможно изменение термических свойств углей, прошедших механохимическую активацию [13–15]. В связи с этим нами была разработана методика и создана экспериментальная установка по определению кинетических характеристик углей микропомола на основе изменения температуры вспышки навески угля в пылевзвеси, т. е. в начальной стадии воспламенения факела. Схема стенда представлена на рис. 3 [16-20]. В эксперименте используются угли, прошедшие обработку в дезинтеграторе и виброцентробежной мельнице, с похожим спектром размеров, - каменный уголь Кузнецкого бассейна и бурый уголь, оба с высоким выходом летучих веществ.



- Рис. 3. Экспериментальный стенд по воспламенению угольной пылевзвеси: 1 – печь; 2 – держатель пыли; 3 – электромагнитный клапан; 4 – манометр; 5 – газовый баллон; 6 – шаровой клапан; 7 – шланг
- *Fig. 3.* Experimental stand for coal dust ignition: 1 is the furnace; 2 is the dust holder; 3 is the electromagnetic valve; 4 is the manometer; 5 is the gas cylinder; 6 is the ball valve; 7 is the hose

Условия проведения экспериментов соответствуют теоретической модели процесса: начальные температуры воздуха и стенок камеры одинаковы. Угольная пыль в камеру сгорания подаётся импульсным питателем, позволяющим навеске пыли в камере сгорания двигаться со скоростью витания. Контролируется температура в камере сгорания и момент воспламенения, а также измеряется время нахождения угольной пыли в печи до момента вспышки.

Для проб углей, предварительно измельченных в виброцентробежной мельнице и мельнице-дезинтеграторе, проводилась серия экспериментов из 10 опытов при одной и той же постоянной температуре стенок камеры экспериментальной установки. После 10 опытов осуществлялось понижение температуры на 10 градусов. В ходе эксперимента измерялось время от начала поступления угольной пыли в камеру до момента фиксации вспышки фотодиодом. Для углей, богатых летучими веществами, вспышка в первую очередь характеризует процесс выхода и воспламенения летучих веществ. На рис. 4 приведены результаты экспериментов для кузнецкого и бурого угля. Можно видеть, что вероятность воспламенения (количество воспламенений из 10 опытов) возрастет с увеличением температуры. При этом влияние способа измельчения на вероятность воспламенения оказалось несущественным.

В табл. 1 и 2 приведены характерные времена воспламенения угольной пыли кузнецкого и бурого угля. Можно видеть, что для угольной пыли, измельченной в мельнице дезинтеграторного типа, время воспламенения оказывается меньше, по сравнению с виброцентробежной мельницей, при одинаковых температурах стенок камеры.

Таблица 1. Результаты оценки времени воспламенения для пыли кузнецкого угля

**Table 1.**Results of evaluation of ignition time for kuznetsk<br/>coal dust

Тип мельницы Type of mill	Время воспламенения пыли Dust ignition time			
Type of film	600 °C, c (s)	610 °C, c (s)	620 °C, c (s)	
Виброцентробежная мельница Vibrocentrifugal mill	1,18	0,874	0,678	
Дезинтегратор Disintegrator	1,11	0,864	0,6125	

Таблица 2. Результаты оценки времени воспламенения для пыли бурого угля

 Table 2.
 Results of evaluation of ignition time for brown coal dust

Тип мельницы Type of mill	Время воспламенения пыли Dust ignition time				
Type of film	540 °C, c (s)	550 °C, c (s)	560 °C, c (s)		
Виброцентробежная мельница Vibrocentrifugal mill	1,12	0,83	0,565		
Дезинтегратор Disintegrator	0,94	0,744	0,5		



**Рис. 4.** Зависимость вероятности воспламенения от температуры длиннопламенного угля Кузнецкого месторождения и бурого угля Б2

Fig. 4. Dependence of ignition probability on the temperature of long-flame coal of Kuznetsk deposits and brown coal B2

Для нахождения кинетических констант процесса воспламенения угольной пыли, характеризующих процесс выхода летучих веществ, было выполнено сопоставление времени воспламенения потока пылевзвеси, полученного расчетным путем, с данными из аналогичного эксперимента.

Таблица 3.	Кинетические	константы	ДЛЯ	пыли	каменного	И
	бурого угля					

<b>Table 3.</b> Kinetic constants for dust of hard and brown co
---

Тип измельчительного устройства Type of grinding device	Тип угля Type of coal	<i>Е</i> , кДж/моль <i>E</i> , kJ/mol	<i>K</i> <sub>0</sub> , м/с <i>K</i> <sub>0</sub> , m/s
Виброцентробежная мельница Vibrocentrifugal mill	Каменный	125000	1,26.107
Дезинтегратор Disintegrator	Hard	124185	1,23·10 <sup>7</sup>
Виброцентробежная мельница Vibrocentrifugal mill	Бурый	115385	1,97·10 <sup>7</sup>
Дезинтегратор Disintegrator	Brown	103126	2,24.106

Обработка полученных экспериментальных данных дала возможность определить кинетические константы для каменного угля Кузнецкого месторождения и бурого угля (табл. 3). По полученным результатам можно отметить, что для кузнецкого угля не была отмечена зависимость энергии активации от способа измельчения угольной пыли, тогда как для бурого угля наблюдается снижение энергии активации после измельчения на дезинтеграторе по сравнению с виброцентробежной мельницей.

Полученные в ходе выполнения работ результаты являются новыми. Новизна состоит в использовании новых экспериментальных подходов и обработке данных для оценки кинетических констант процессов выхода летучих веществ и горения коксового остатка применительно к углям, прошедшим предварительную высокоэнергетическую обработку. Так, для определения кинетических констант процесса выхода летучих веществ по температуре самовоспламенения пылевзвеси в вертикальной нагреваемой трубе используется малая длина трубы и малые скорости пылевоздушного потока по сравнению с подобными работами.

#### Выводы

- В результате исследования с помощью метода дифференциально-термического анализа кинетики термического разложения механоактивированных углей микропомола установлено изменение химической активности углей после их измельчения.
- Для установления реального механизма воспламенения пылевзвеси углей различных стадий метаморфизма необходимо дальнейшее совершенствование данной методики с возможностью детального анализа воспламенения на различных стадиях процесса воспламенения и горения летучих веществ, коксового остатка, что

позволит использовать методы определения кинетических характеристик с применением гомогенной и гетерогенной теории воспламенения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Godbert A.L., Greenwald H.P. Laboratory studies of the inflammability of coal dusts. - Washington, U.S. Bureau of Mines, 1935. - Bulletin 389.
- Combustion possibility of low rank Russian peat as a blended fuel of pulverized coal fired power plant / Jae Kwan Kim, Hyun Dong Lee, Hyoung Suk Kim, Ho Young Park, Sung Chul Kim // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. - 2014. - V. 20. -P. 1752-1760.
- Research on characteristic parameters of coal-dust explosion / Weiguoa Cao, Liyuana Huang, Jianxinb Zhang, Sen XU, Shanshana Qiu, Feng Pan // Procedia Engineering. - 2012. -V. 45. - P. 442-447.
- Резняков А.Б. Горение натурального твёрдого топлива. Алма-Ата: Наука, 1968. – 365 с.
- Канторович Б.В. Основы теории горения и газификации твёрдого топлива. – М.: АН СССР, 1958. – 600 с.
- Использование механоактивированных углей микропомола в энергетике / А.П. Бурдуков, В.И. Попов, В.А. Фалеев, Т.С. Юсупов // Ползуновский вестник. – 2010. – № 1. – С. 93-98.
- Чернецкий М.Ю. Совершенствование моделирования теплообмена в пылеугольных топочных камерах с твердым шлакоудалением: дис. ... канд. техн. наук. – Новосибирск, 2012. – 161 с.
- Burdukov A.P., Popov V.I., Faleev V.A. Study of mechanically activated coal combustion // Thermal Science. - 2009. -V. 13/1. - P. 127-138.
- Effect of mechanochemical activation on coal combustion in torch / A.P. Burdukov, V.I. Popov, V.I. Lomovsky, T.S. Yusupov // Chemistry for Sustainable Development. - 2009. -V. 17. - P. 465-472.
- 10. Бурдуков А.П., Попов В.И., Чернова Г.В. Эффективность технологии использования механоактивированных углей микропомола для розжига и подсветки угольных котлов действующих ТЭС и проблемы ее внедрения // Горение твердого топлива: труды VII Всероссийской конференции. Новосибирск, 2012. С. 231–237.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по Соглашению о субсидии № 14.613.21.0005 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI61314X0005).

- Numerical and experimental studies on the ignition of pulverized coal in O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O atmospheres / Lei Cai, Chun Zou, Yang Liu, Kai Zhou, Qingsong Han, Chuguang Zheng // Fuel. - 2015. -V. 139. - P. 198-205.
- Briceland C.L., Khinkis M.J., Waibel R.T. Combustion Characteristics of Fine-Ground Coal // Combustion Diagnostics from Fuel Bunker to Stack Proc. Int. Symp. – Akron, Ohio, 1983. – Paper no. 10.
- Yong Chen, Shigekatsu Mori, Wei-Ping Pan. Studying the mechanisms of ignition of coal particles by TG-DTA // Thermochimica Acta. - 1996. - V. 275. - P. 149-158.
- Burdukov A.P., Konovalov V.V., Yusupov T.S. Prospects for use of micronized coal in power industry // Thermal Science. – 2002. – V. 6/1. – P. 29–42.
- Burdukov A.P., Popov V.I. Investigation of pulverized coal combustion. Springer, 2007. - P. 131-140.
- Computational modeling of autothermal combustion of mechanically-activated micronized coal / M.Yu. Chernetskiy, A.A. Dekterev, A.P. Burdukov, K. Hanjalić // Fuel. 2014. V. 135. P. 443–458.
- Tolvanen H., Kokko L., Raiko R. Fast pyrolysis of coal, peat, and torrefied wood: Mass loss study with a drop-tube reactor, particle geometry analysis, and kinetics modeling // Fuel. - 2013. -V. 111. - P. 148-165.
- Autothermal combustion of mechanically-activated micronized coal in a 5 MW pilot-scale combustor / A.P. Burdukov, V.I. Popov, T.S. Yusupov, M.Yu. Chernetskiy, K. Hanjalić // Fuel. – 2014. – V. 122. – P. 103–111.
- Modelling in-furnace phenomena of pulverized coal injection in ironmaking blast furnace: Effect of coke bed porosities / Yansong Shen, Aibing Yu, Peter Austin, Paul Zulli // Minerals Engineering. - 2012. - V. 33. - P. 54-65.
- Influence of pyrolysis temperature on char optical texture and reactivity / M.J.G. Alonso, A.G. Borrego, D. Alvarez, J.B. Parra, R. Menendez // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2001. V. 58–59. P. 887–909.

Поступила 10.11.2015 г.

## Информация об авторах

*Кузнецов А.В.*, аспирант кафедры физики неравновесных процессов, инженер-исследователь Института теплофизики СО РАН.

*Бутаков Е.Б.*, аспирант кафедры физики неравновесных процессов, инженер-исследователь Института теплофизики СО РАН. UDC 536.468

# INVESTIGATION OF MECHANICAL ACTIVATION INFLUENCE ON COAL FUEL COMBUSTION

## Artem V. Kuznetsov<sup>1</sup>,

temkansu@yandex.ru

# Evgeniy B. Butakov<sup>1</sup>,

e butakov@mail.ru

<sup>1</sup> Kutateladze Institute of Thermophysics,

1/1, Solnechnaya street, Novosibirsk, 630090, Russia.

Toughening of requirements to enhance fuel efficiency and protect the environment from harmful emissions was a powerful stimulus for developing promising new technologies of using solid fuel, which allow solving environmental and economic problems. In this regard, the need of improving the quality of coal fuel, studying and improving the reaction properties of coals with different metamorphic grade is of significant practical applicability.

**The main aims** of the study are to develop the methods and to study the influence of mechanical activation grinding on reactivity of coals with different degree of metamorphism.

**The method used in the study:** investigation of thermooxidative degradation by thermogravimetric analysis; determination of auto-ignition temperature of coal dust in a vertical tube furnace; calculation of constants of the combustion reaction and activation energy. **The results.** The authors have obtained the first estimates of mechanical activation grinding effect on coal dust reactivity using differential thermal analysis. The experimental stand was designed; the technique for determining dust temperature was developed and tested. The authors obtained the first results in using the methods of measuring ignition temperature of coals dust with various metamorphic stage to study their kinetic characteristics in inflammation. The activation energy and the reaction rate constant for lignite and hard coal, grinded at different mills, were obtained. For lignite, comminuted on vibrocentrifugal mill, the activation energy and reaction rate constant were 115385 kJ/mol and 1,97·10° m/s, and for coal obtained in the disintegrator they are 103126 kJ/mol and 2,24·10° m/s. The same values were obtained for hard coal – 125000 kJ/mol and 1,26·10° m/s, 124185 kJ/mol and 1,23·10° m/s respectively. The results obtained are new. The novelty is determined by the use of special experimental approaches and in data processing to estimate the kinetic constants of volatiles release and combustion of coke residue, with respect to coals after pre-high-energy treatment.

#### Key words:

Microgrinding, activation energy, mechanical activation, thermo-oxidative degradation, thermal gravimetric analysis, disintegrator.

The research was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation by the Agreement for grant no. 14.613.21.0005 (the unique identifier of the project RFMEFI61314X0005).

## REFERENCES

- Godbert A.L., Greenwald H.P. Laboratory studies of the inflammability of coal dusts. Washington, U.S. Bureau of Mines, 1935. Bulletin 389.
- Jae Kwan Kim, Hyun Dong Lee, Hyoung Suk Kim, Ho Young Park, Sung Chul Kim. Combustion possibility of low rank Russian peat as a blended fuel of pulverized coal fired power plant. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, vol. 20, pp. 1752–1760.
- Weiguoa Cao, Liyuana Huang, Jianxinb Zhang, Sen XU, Shanshana Qiu, Feng Pan. Research on characteristic parameters of coal-dust explosion. *Procedia Engineering*, 2012, vol. 45, pp. 442–447.
- Reznyakov A.B. Gorenie naturalnogo tverdogo topliva [Combustion of natural solid fuel]. Alma-Ata, Nauka Publ., 1968. 365 p.
- 5. Kantorovich B.V. *Osnovy teorii goreniya i gazifikatsii tverdogo topliva* [Foundations of the theory of combustion and gasification of solid fuels]. Moscow, AN USSR Publ., 1958. 600 p.
- Burdukov A.P., Popov V.I., Faleev V.A., Yusupov T.S. Ispolzovanie mekhanoaktivirovannykh ugley mikropomola v energetike [Use of mechanically activated microgrinding coals in energy sector]. *Polzunovskiy vestnik*, 2010, no. 1, pp. 93–98.
- Chernetskiy M.Yu. Sovershenstvovanie modelirovaniya teploobmena v pyleugolnykh topochnykh kamerakh s tverdym shlakoudaleniem. Dis. Kand. nauk [Improving of heat transfer modeling in coal-fired furnace chambers of dry bottom. Cand. Diss.]. Novosibirsk, 2012. 161 p.

- Burdukov A.P., Popov V.I., Faleev V.A. Study of mechanically activated coal combustion. *Thermal Science*, 2009, vol. 13/1, pp. 127–138.
- Burdukov A.P., Popov V.I., Lomovsky V.I., Yusupov T.S. Effect of mechanochemical activation on coal combustion in torch. *Chemistry for Sustainable Development*, 2009, vol. 17, pp. 465–472.
- Burdukov A.P., Popov V.I., Chernova G.V. Effektivnost tekhnologii ispolzovaniya mekhanoaktivirovannykh ugley mikropomola dlya rozzhiga i podsvetki ugolnykh kotlov deystvuyushchikh TES i problemy ee vnedreniya [Efficiency of the technology of using mechanically activated microgrinding coals for ignition and lighting the existing coal-fired boilers of TPP and the problems of its implementation]. *Trudy VII Vserossiyskoy konferentsii «Gorenie tverdogo topliva»* [Proc. 7<sup>th</sup> Rus. Conf. Solid fuels burning]. Novosibirsk, 2012. pp. 231–237.
- Briceland C.L., Khinkis M.J., Waibel R.T. Combustion Characteristics of Fine-Ground Coal. Combustion Diagnostics from Fuel Bunker to Stack Proc. Int. Symp. Akron, Ohio, 1983. Paper no. 10.
- Chernetskiy M.Yu., Dekterev A.A., Burdukov A.P., Hanjalič K. Computational modeling of autothermal combustion of mechanically-activated micronized coal. *Fuel*, 2014, vol. 135, pp. 443–458.
- Yong Chen, Shigekatsu Mori, Wei-Ping Pan. Studying the mechanisms of ignition of coal particles by TG-DTA. *Thermochimica Acta*, 1996, vol. 275, pp. 149–158.
- Burdukov A.P., Konovalov V.V., Yusupov T.S. Prospects for use of micronized coal in power industry. *Thermal Science*, 2002, vol. 6/1, pp. 29-42.

- Burdukov A.P., Popov V.I. Investigation of pulverized coal combustion. Springer, 2007, pp. 131–140.
- Lei Cai, Chun Zou, Yang Liu, Kai Zhou, Qingsong Han, Chuguang Zheng. Numerical and experimental studies on the ignition of pulverized coal in O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O atmospheres. *Fuel*, 2015, vol. 139, pp. 198–205.
- Tolvanen H., Kokko L., Raiko R. Fast pyrolysis of coal, peat, and torrefied wood: Mass loss study with a drop-tube reactor, particle geometry analysis, and kinetics modeling. *Fuel*, 2013, vol. 111, pp. 148–165.
- Burdukov A.P., Popov V.I., Yusupov T.S., Chernetskiy M.Yu., Hanjalić K. Autothermal combustion of mechanically-activated micronized coal in a 5 MW pilot-scale combustor. *Fuel*, 2014, vol. 122, pp. 103–111.
- Yansong Shen, Aibing Yu, Peter Austin, Paul Zulli. Modelling infurnace phenomena of pulverized coal injection in ironmaking blast furnace: Effect of coke bed porosities. *Minerals Engine*ering, 2012, vol. 33, pp. 54–65.
- Alonso M.J.G., Borrego A.G., Alvarez D., Parra J.B., Menendez R. Influence of pyrolysis temperature on char optical texture and reactivity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, vol. 58–59, pp. 887–909.

Received: 10 November 2015.

### Information about the authors

Artem V. Kuznetsov, postgraduate, research engineer, Kutateladze Institute of Thermophysics.

Evgeniy B. Butakov, postgraduate, research engineer, Kutateladze Institute of Thermophysics.

УДК (665.613+665.617):543.42.062

# ВЗАИМОСВЯЗЬ УДЕЛЬНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕФТЕЙ, ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА С ПАРАМЕТРАМИ ИХ СОСТАВА

Антипенко Владимир Родионович<sup>1</sup>,

avr@ipc.tsc.ru

Петренко Татьяна Васильевна<sup>1</sup>,

uvikon@ipc.tsc.ru

Баканова Ольга Сергеевна<sup>1</sup>,

olgapushkar@mail.ru

## Огородников Владимир Данилович<sup>1</sup>,

ovod@ipc.tsc.ru

<sup>1</sup> Институт химии нефти СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

**Актуальность работы** обусловлена необходимостью экспрессной оценки группового состава нефтей, их некоторых физико-химических и технологических свойств, в том числе для контроля над разработкой нефтяных месторождений. Опубликованные в литературе данные свидетельствуют, что для такой оценки используется удельный показатель поглощения их растворов при фиксированных длинах волн в различных областях спектра поглощения или площадь под кривой поглощения во всей области спектра поглощения. Нарушение линейной зависимости оптической плотности от концентрации в спектрах поглощения растворов нефтей и нефтяных фракций дает возможность изучать процессы образования и разрушения ассоциатов в нефтяных системах. В то же время в литературе практически отсутствуют попытки поиска взаимосвязи удельного показателя поглощения с параметрами, характеризующими наличие и относительное содержание различных структурных фрагментов в нефтях и нефтяных фракциях.

**Цель работы**: выявление возможных корреляций между значением удельного показателя поглощения в видимой области спектра и параметрами, характеризующими наличие и относительное содержание различных структурных фрагментов в нефтях и нефтяных фракциях.

**Методы исследования:** спектрофотометрия в видимой области спектра поглощения, методы ИК- и ЯМР <sup>1</sup>Н-спектрометрии, корреляционный анализ.

**Результаты.** Определены различные спектральные характеристики в видимой области спектра поглощения (удельный показатель поглощения при длине волны 500 нм, коэффициент цветности – E4/E6) нефтей, природных битумов и фракций, полученных при их экстракционно-хроматографическом разделении (масла, смолы, асфальтены). Выявлена взаимосвязь удельного показателя поглощения растворов изученных образцов при длине волны 500 нм (K<sub>500</sub>) с характеристиками изученных образцов, полученными методами ИК- и ЯМР <sup>1</sup>Н-спектрометрии, отражающими относительное содержание ароматических и алифатических структурных фрагментов в их составе. Величина достоверности аппроксимации (R<sup>2</sup>) имеет наиболее высокие значения (от 0,790 до 0,892) только в случае функциональной связи К<sub>500</sub> с параметрами, отражающими содержание ароматических структурных фрагментов для всей совокупности изученных образцов и для совокупности изученных нефтей и природных битумов. Для отдельных фракций эта взаимосвязь отсутствует.

#### Ключевые слова:

Нефти, природные битумы, масла, смолы, асфальтены, структурные фрагменты, содержание, удельный показатель поглощения, взаимосвязь.

#### Введение

Определение коэффициента светопоглощения и/или молярного и удельного показателя поглощения (УПП) нефтей и нефтепродуктов в видимой и ближней ультрафиолетовой области спектра, а также площади под кривой поглощения (величины интегрального поглощения) используется для решения различных задач в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности.

В работах [1–14] выявлена корреляция этих спектральных характеристик при фиксированных длинах волн в различных областях спектра поглощения или интегральных спектральных характеристик (площадь под кривой поглощения) во всей области спектра поглощения с рядом физико-химических и технологических свойств нефтей и нефтепродуктов, например с плотностью, молекулярной массой, коксуемостью и др. Возможность использования коэффициента светопоглощения нефтей и асфальтенов для оценки вклада в продукцию скважин каждого из нефтеносных пластов многопластовых месторождений при их совместной эксплуатации была продемонстрирована в работах [15–16]. По значению коэффициента светопоглощения нефтяных деасфальтенизатов предложено определять содержание смол в нефти [17]. Нарушение линейной зависимости оптической плотности в спектрах поглощения растворов нефтей и нефтяных фракций от их концентрации дает возможность изучать процессы образования и разрушения ассоциатов в нефтяных системах [18–22]. В работе [23] было предложено определять УПП нефтей и нефтяных фракций при 500 нм (К<sub>500</sub>). Выбор аналитической длины волны был обоснован тем, что в этой области спектра: а) отсутствуют характеристические полосы поглощения, например полосы никель- и ванадилпорфиринов, перилена; б) оптическая плотность фонового поглощения достаточно высока; в) оптическая плотность растворов разнотипных нефтяных фракций при одинаковой концентрации существенно отличается. Были определены [23] значения К<sub>500</sub> нефтей различной плотности, их дистиллятных и остаточных фракций, а также продуктов их экстракционно-хроматографического разделения: асфальтенов, мальтенов, смол и масел. Показано, что у фракций нефтей и нефтяных остатков  $K_{500}$  возрастает в ряду: масла, мальтены, смолы, асфальтены, и заметно отличается у однотипных фракций, полученных из тяжелых нефтей и нефтей средней плотности. В работе [19] для сравнительной характеристики нефтей используется параметр *E*4/*E*6 (коэффициент цветности), который равен отношению оптических плотностей раствора нефтей и нефтяных фракций при 465 и 665 нм. По нашему мнению, полезно изучить взаимосвязь  $K_{500}$  с E4/E6. Кроме того, в перечисленных работах не были предприняты попытки установить взаимосвязь значения УПП с параметрами структурно-группового состава нефтей и их фракций (масел, смол, асфальтенов), полученными с использованием методов ИКи ЯМР <sup>1</sup>*H*-спектрометрии. Выявление такой взаимосвязи дало бы возможность быстрой оценки группового состава нефтей и природных битумов, а также содержания в их составе различных структурных фрагментов.

Целью настоящей работы является выявление возможных корреляций между значением УПП и параметрами, характеризующими наличие и относительное содержание различных структурных фрагментов в нефтях и нефтяных фракциях.

## Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны природные битумы, нефти различной плотности, элементного и компонентного состава. Образцы отобраны на месторождениях, расположенных на территории различных нефтегазоносных провинций, а именно: Волго-Уральская (Ивановский асфальтит), Лено-Вилюйская (Оленекский асфальт), Тимано-Печорская (Усинская нефть), Западно-Сибирская (Ай-Яунская, Русская, Ван-Еганская, Северная нефти), Закавказская (Нафталанская нефть), Bohai Gulf, Китай (нефть Ляохэ). По групповому составу (табл. 1, 2) объекты исследования делятся на три группы. В первую группу по суммарному содержанию смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) входят твердые разновидности природных битумов: Оленекский асфальт (63,76 мас. %) и Ивановский асфальтит (81,84 мас. %). Во вторую группу входят нефти Ай-Яунская (27,24 мас. %), Усинская (30,36 мас. %) и Ляохэ (46,19 мас. %). Наконец, в третью группу входят остальные нефти, имеющие гораздо более низкое суммарное содержание САВ (от 9,08 до 14,78 мас. %).

Разделение исходных нефтей и природных битумов (И) осуществлялось по методике, представленной в [24]. Методика включает осаждение асфальтенов (А) 40-кратным избытком гексана, последующее разделение деасфальтенизата (мальтенов) адсорбционной хроматографией на силикагеле на масла (М), элюированные смесью гексана и бензола (70:30 по объему), и смолы (С), элюированные смесью этанола и бензола (50:50 по объему).

 Таблица 1. Групповой состав природных битумов и нефтей

 Table 1.
 Group composition of natural bitumen and oils

№ п/п No	Образец Sample	Maccовая доля, % Mass fraction, %			
NO	Sample	А	С	М	
1	Оленекский асфальт Oleneksky asphalt	31,68	32,08	36,24	
2	Ивановский асфальтит Ivanovsky asphaltite	69,15	12,69	18,16	
3	Усинская нефть Usinsk oil	11,22	19,14	69,64	
4	Нефть Ляохэ Liaohe oil	11,37	34,82	53,81	
5	Ай-Яунская нефть Ai-Yaunskaya oil	3,96	23,28	72,76	

**Таблица 2.** Групповой состав нефтей **Table 2.** Group composition of oils

№ п/п	Образец Sample	Maccoвая доля, % Mass fraction, %			
INU	Sample	А	С	Μ	
6	Русская нефть Russkaya oil	2,07	12,71	85,22	
7	Ван-Еганская нефть Van-Egan oil	0,11	14,63	85,26	
8	Нафталанская нефть Naftalan oil	0,43	8,65	90,92	
9	Северная нефть (скв. 564) Severnaya oil (well 564)	0,33	12,48	87,19	
10	Северная нефть (скв. 389) Severnaya oil (well 389)	0,42	9,06	90,52	
11	Северная нефть (скв. 254) Severnaya oil (well 254)	1,00	8,86	90,14	

УПП при длине волны 500 нм ( $K_{500}$ ), а также параметр E4/E6 были определены с использованием спектрофотометра Uvikon 943 для толуольных растворов неразделенных исходных объектов (И), продуктов их экстракционно-хроматографического разделения (М, С, А) в кюветах с рабочей длиной 1 см. Считается [25], что толуол обладает наилучшей способностью разрушать ассоциаты в растворах нефтей и нефтяных фракций. Раствор готовили с известной концентрацией исследуемого образца в толуоле, измеряли его оптическую плотность. Затем исходный раствор последовательно разбавляли с регистрацией значения оптической плотности на каждой ступени разбавления. На графике

зависимости D=f(c) выделяли линейные участки, которые аппроксимировали по методу наименьших квадратов уравнениями  $D=a+K\cdot c$ . На участке, где a=0, рассчитывали удельный показатель поглощения исследуемого объекта по формуле  $K=D/c \cdot l$  (л/г·см), где D – оптическая плотность раствора; c – концентрация образца в растворе (г/л); *l* – рабочая длина кюветы (см). Нефти, природные битумы и полученные из них фракции (М, С, А) были охарактеризованы методами ИК- и ЯМР <sup>1</sup>*H*-спектрометрии. ИК-спектры регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 (Thermo Electron, США) в области 400...4000 см<sup>-1</sup>. Твердые образцы (асфальт, асфальтит, асфальтены) прессовали в таблетки из KBr. Жидкие образцы (нефти, М) фиксировали между двумя пластинами из KBr. Смолы из их раствора в CHCl<sub>3</sub> наносили в виде пленки на пластинки из KBr. На основании полученных результатов ИК-анализа были рассчитаны различные параметры. Отношение оптической плотности полос в области 1610 и 1465 см<sup>-1</sup> (1610/1465) характеризует условное содержание ароматических структур; в области 1610 и 720 см<sup>-1</sup> (1610/720) - соотношение между ароматическими и алифатическими структурными фрагментами; в области 750 и 720 см<sup>-1</sup> (750/720) соотношение между полициклическими ароматическими и алифатическими структурными фрагментами [26]. Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н регистрировали с помощью ЯМР-фурье-спектрометра AVANCE AV 300 (Bruker, Германия) в растворах CDCl<sub>3</sub> при комнатной температуре. Рабочая частота прибора 300 МГц, химические сдвиги сигналов определены относительно тетраметилсилана. Расчет содержания водорода в ароматических структурах (Ar) проведен исходя из отношения площади сигнала в ароматической области спектра (6,6...8,5 м. д.) к суммарной площади всех сигналов [27-29].

## Результаты и их обсуждение

Результаты определения  $K_{500}$  толуольных растворов фракций изученных нефтей и природных битумов и некоторых других спектральных параметров, характеризующих относительное содержание в их составе ароматических структурных фрагментов, приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что максимальные значения  $K_{500}$ , Ar и 1610/1465 характерны для А. Минимальные – для М. В то же время различие перечисленных параметров у одноименных фракций изученных нефтей и природных битумов достаточно велико. Например, М, выделенные из природных битумов (образцы 1, 2), характеризуются наиболее высокими значениями перечисленных параметров. Обращают на себя внимание низкие значения  $K_{500}$  у А природных битумов (3,54 и 3,81 л/г<sup>•</sup>см) по сравнению с А большинства нефтей (3,92...12,64 л/г<sup>•</sup>см). Заметно отличаются значения всех перечисленных параметров у С, выделенных из образцов 1–11. Перечисленные отличия,

по-видимому, отражают различия в составе и структуре фракций, обусловленные особенностями генезиса нефтей и природных битумов. В частности, строение асфальтеновых молекул может соответствовать различным моделям – «континентальной» [30–32] или «архипелаг» [33–35].

Таблица 3. Значения некоторых спектральных параметров изученных образцов

**Table 3.**Values of some spectral parameters for the investi-<br/>gated samples

№ п/п*	К <sub>500</sub> , К <sub>500</sub>	л/мол , l/mo	ъ∙см I∙cm	Ar, %			1610/1465		
NO	М	С	Α	М	С	Α	М	С	Α
1	0,15	1,10	3,81	5,58	6,46	9,92	0,18	0,26	0,44
2	0,13	0,80	3,54	5,50	4,10	12,30	0,13	0,22	0,49
3	0,06	1,00	6,02	4,89	6,00	12,00	0,10	0,37	0,56
4	0,07	1,31	10,78	4,18	6,00	13,00	0,09	0,50	0,57
5	0,08	3,05	5,90	4,74	5,85	12,18	0,11	0,31	0,49
6	0,06	1,28	3,92	4,00	7,28	12,62	0,12	0,40	0,70
7	0,09	1,75	7,46	5,11	6,67	13,82	0,10	0,37	0,50
8	0,07	1,21	4,70	4,11	5,93	9,45	0.09	0,43	0,65
9	0,02	0,94	7,80	4,89	7,28	12,59	0,10	0,41	0,59
10	0,02	1,04	8,23	5,41	7,25	12,67	0,10	0,35	0,58
11	0,02	0,94	12,64	5,28	7,71	13,41	0,11	0,34	0,69
* — нумера	ииа с	OOTRA	TCTRVA	т таби	1 2.	$M - \Lambda$	ласпа	C = c	молы

\* — нумерация соответствует табл. 1, 2; М — масла; С — смолы; А — асфальтены.

\* – numbering corresponds to Tables 1, 2; M are the oily fractions; C are the resins; A are the asphaltenes.

Из табл. З следует, что  $K_{500}$  у фракций нефтей и природных битумов возрастает в ряду: М, С, А. Эта закономерность изменения  $K_{500}$  иллюстрируется на рис. 1 на примере некоторых изученных объектов.

Положение исходного объекта (И) в этом ряду по величине  $K_{500}$  (рис. 1) определяется его групповым составом, а именно содержанием С и А, которое по данным табл. 1, 2 существенно отличается для этих образцов. При сравнительно высоком содержании М (образцы 5–11 в табл. 1, 2) значение  $K_{500}$  у И выше, чем у М, но ниже, чем у С. Для образцов 3, 4 (табл. 1) из-за повышенного содержания САВ и А значение  $K_{500}$  у И сопоставимо с  $K_{500}$  у С. Как видно на рис. 1, для природных битумов (образцы 1, 2 в табл. 1), в которых явно преобладают САВ,  $K_{500}$  у неразделенного образца заметно выше, чем у М и С, но ниже, чем у А.

Зависимости, отражающие изменения значений  $K_{500}$  и E4/E6 в ряду И, М, С, А, для нефти Ван-Еганского месторождения антибатны (рис. 2, *a*). В то же время кривые изменения значений  $K_{500}$  и параметров, основанных на результатах ЯМР <sup>1</sup>*H*-(*Ar*, %, рис. 2, *б*) и ИК-спектрометрии (рис. 2, *в*, *г*), отражающих относительное содержание ароматических структурных фрагментов в исследуемом образце (1610/720), симбатны. Только изменение относительного содержания полициклических ароматических структур (750/720, рис. 2, *г*) выражено не столь ярко, как изменение других параметров. Подобная картина характерна для всех образцов, представленных в табл. 1, 2.



**Рис. 1.** Характерные примеры изменения значений К<sub>500</sub> в ряду И (исходный объект), М (масла), С (смолы), А (асфальтены) для нефтей и природных битумов

**Fig. 1.** Representative examples of  $K_{500}$  changes in the series M (initial object), M (oily fractions), C (resins) and A (asphaltenes) for oils and natural bitumen



**Рис. 2.** Характер изменения К<sub>500</sub> (а-г), E4/E6 (а), Ar (б), 1610/720 (в), 750/720 (г) в ряду И (исходный объект), М (масла), С (смолы), А (асфальтены) для нефти Ван-Еганского месторождения

Fig. 2. Character of  $K_{500}$  changes (a-d), E4/E6 (a), Ar (b), 1610/720 (c) and 750/720 (d) in the series U (initial object), M (oily fractions), C (resins) and A (asphaltenes) for Van-Egan deposit

- **Таблица 4.** Показатели корреляции между К<sub>500</sub> и другими спектральными параметрами изученных образцов, отражающими их состав
- Table 4.
   Indices of correlation between K<sub>500</sub> and other spectral parameters of the investigated samples, reflecting their compositions

	Величин	а достовер	ности аппр	оксимаци	и ( <i>R</i> ²)	
Функция	для функі	ции, аппрок	симируюц	цей линию	тренда	
Function	Value of approximation credibility ( <i>R</i> <sup>2</sup> )					
Y=f(X)	for the function approximating the trend line					
	И+М+С+А	И	М	С	A	
$FA/FG = f(K_{res})$	Степенна	я/Power		ΠΗΦ2Π		
L4/L0-/(K <sub>500</sub> )	R <sup>2</sup> =0,616	$R^2 = 0,326$	$R^2 = 0,042$	<i>R</i> <sup>2</sup> =0,744	$R^2 = 0,051$	
$Ar = f(K_{500})$	ΠΗΦ2Π*	Линейная Linear		ΠΗΦ2Π		
	<i>R</i> <sup>2</sup> =0,892	<i>R</i> <sup>2</sup> =0,812	$R^2 = 0,571$	R <sup>2</sup> =0,107	<i>R</i> <sup>2</sup> =0,363	
1610/1465= <i>f</i> (K <sub>500</sub> )	ПНФ2П	Линейная Linear		ПНФ2П		
	<i>R</i> <sup>2</sup> =0,790	<i>R</i> <sup>2</sup> =0,861	<i>R</i> <sup>2</sup> =0,799	<i>R</i> <sup>2</sup> =0,302	R <sup>2</sup> =0,121	
$1610/720 = f(K_{res})$			ПНФ2П			
1010/720 /(1500)	$R^2 = 0,587$	<i>R</i> <sup>2</sup> =0,792	$R^2 = 0,413$	$R^2 = 0,545$	$R^2 = 0,100$	
$750/720 = f(K_{res})$			ΠΗΦ2Π			
, 30, 720 ((1,500)	$R^2 = 0,007$	$R^2 = 0,539$	$R^2 = 0,566$	$R^2 = 0,066$	$R^2 = 0,371$	

\* – полиномиальная функция 2-го порядка.

\* – polynomial function of the 2<sup>nd</sup> order.

Таким образом, прослеживается взаимосвязь значений  $K_{500}$  растворов нефтей, природных битумов (И) и выделенных из них фракций (М, С, А) со спектральными характеристиками, отражающими относительное содержание ароматических структурных фрагментов (1610/720, Ar, %).

Результаты определения функциональной связи между  $K_{500}$  и другими спектральными параметрами образцов, отражающими их состав, для всей совокупности изученных образцов (И+M+C+A), а также отдельно для И, М, С и А представлены в табл. 4 и на рис. 3, 4.

Из табл. 4 и рис. 3, 4 следует, что большинство выявленных зависимостей (21 из 25) аппроксимируется полиномиальной функцией 2-го порядка, две – степенной функцией и две – линейной функцией. При этом величина достоверности аппроксимации ( $R^2$ ) имеет наиболее высокие значения (от 0,790 до 0,892) только в случае функциональной связи  $K_{500}$  с параметрами, отражающими содержание ароматических структурных фрагментов (Ar, %, 1610/1465, 1610/720) для всей совокупности изученных образцов (44 образца), включая исходные нефти, природные битумы и выделенные из них фракции (И+М+С+А). А также для сово-



**Рис. 3.** Примеры «хорошей» (а, б) и «плохой» (в, г) функциональной связи между К<sub>500</sub> и параметрами исходных объектов и асфальтенов, отражающими их состав





**Рис. 4.** Примеры «хорошей» (а, б) и «плохой» (в, г) функциональной связи между К<sub>500</sub> и параметрами для всей совокупности изученных образцов, смол и масел, отражающими их состав

**Fig. 4.** Examples of «good» (a, b) and «bad» (c, d) functional relationship between  $K_{soo}$  and parameters for the total set of the investigated samples, resins and oily fractions reflecting their compositions

купности неразделенных нефтей и природных битумов (И, 11 образцов).

Для отдельных фракций эта взаимосвязь практически отсутствует, так как  $R^2$  варьирует от 0,066 до 0,571 и только в одном случае (1610/1465 для M) составляет 0,799. Что касается взаимосвязи E4/E6 и  $K_{500}$ , то она отсутствует для M и A. Для других совокупностей образцов она выражена в большей степени.

#### Заключение

В работе представлены результаты определения различных спектральных характеристик в видимой области спектра поглощения: удельный показатель поглощения при длине волны 500 нм ( $K_{500}$ ), коэффициент цветности (E4/E6) нефтей, природных битумов, а также масел, смол и асфальтенов, полученных при их экстракционно-хроматографическом разделении.  $K_{500}$  у фракций нефтей и природных битумов возрастает в ряду «масла, смолы, асфальтены».

В то же время различие  $K_{500}$  у одноименных фракций изученных нефтей и природных битумов достаточно велико, что отражает различия в их составе и структуре, обусловленные особенностями генезиса изученных нефтей и природных битумов. Выявлена взаимосвязь  $K_{500}$  с параметрами, полученными методами ИК- и ЯМР <sup>1</sup>*H*-спектрометрии, отражающими относительное содержание ароматических структурных фрагментов в их составе. Величина достоверности аппроксимации ( $R^2$ ) имеет наиболее высокие значения (от 0,790 до 0,892) только в случае функциональной связи K<sub>500</sub> с параметрами, отражающими содержание ароматических структурных фрагментов для всей совокупности изученных образцов и для совокупности неразделенных нефтей и природных битумов. Для отдельных фракций эта взаимосвязь отсутствует.

Авторы благодарят Томский региональный центр коллективного пользования ТНЦ СО РАН за предоставленные приборы (ЯМР-фурье-спектрометр AVANCE AV 300; ИК-фурье-спектрометр с Раман-модулем TermoElectron, Nicolet 5700.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Девликамов В.В., Мархасин И.Л., Бабалян Г.А. Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений. – М.: Недра, 1970. – 160 с.
- Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Возможности оптических методов исследования в системах контроля разработки нефтяных месторождений. – М.: Нефть и газ, 2007. – 228 с.
- Доломатов М.Ю., Мукаева Г.Р. Применение феноменологической электронной спектроскопии для исследования физикохимических свойств молекулярных систем // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1995. – № 5. – С. 22–26.
- Мукаева Г.Р., Доломатов М.Ю. Спектроскопический контроль свойств органических веществ и материалов по корреляциям свойство – коэффициент поглощения // Журнал прикладной спектроскопии. – 1998. – Т. 65. – № 3. – С. 438–440.
- Доломатов М.Ю. Химическая физика многокомпонентных органических систем. – Уфа: УТИС, ИПИХП АНРБ, 2000. – 128 с.
- Исследование совместимости нефтяных смесей методом фотометрии / Е.В. Роенко, О.А. Калиниченко, Е.В. Тертышная, Л.А. Снежко // Химия и технология топлив и масел. – 2014. – № 3. – С. 26–30.
- Гумерова Д.М., Гуськова И.А., Храмушина И.М. Обоснование применения спектрофотометрических исследований для оценки изменения свойств продукции скважин // Ученые записки Альметьевского государственного нефтяного института. – 2015. – Т. XIII. – Ч. 1. – С. 136–139.
- Бурханов Р.Н., Ибрагимов И.И. Корреляция накопленной добычи и коэффициента светопоглощения нефти // Ученые записки Альметьевского государственного нефтяного института. – 2015. – Т. XIV. – С. 269–273.
- Бурханов Р.Н., Ибрагимов И.И. Корреляция плотности и коэффициента светопоглощения нефти // Ученые записки Альметьевского государственного нефтяного института. – 2015. – Т. XIV. – С. 279–283.
- О методе оценки эффективности проведения гидроразрыва пласта / И.А. Гуськова, А.А. Рыбаков, А.Т. Габдрахманов, Т.Н. Юсупова, Е.Е. Барская // Нефтяное хозяйство. – 2014. – № 6. – С. 106–108.
- Раупов И.Р., Кондрашева Н.К., Бурханов Р.Н. Разработка мобильного устройства для измерения оптических свойств нефти при решении геолого-промысловых задач // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2014. № 3. С. 17–32. URL: http://ogbus.ru/issues/3\_2014/ogbus\_3\_2014\_p17–32\_RaupovIR\_ru.pdf (дата обращения: 15.03.2016).
- Щербаков Г.Ю., Петухов А.В., Поступов А.В. Исследования оптических свойств асфальтеносмолопарафиновых отложений в добывающих скважинах нефтегазоконденсатных месторождений // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2015. – № 2. – С. 143–155. URL: http://ogbus.ru/issues/2\_2015/ogbus\_2\_2015\_p143–155\_ShcherbakovGY\_ru.pdf (дата обращения: 15.03.2016).
- Доломатов М.Ю., Шуляковская Д.О. Оценка физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем по интегральным характеристикам электронных спектров поглощения // Химия и технология топлив и масел. – 2013. – № 2. – С. 49–52.
- Dolomatov M.Yu., Mukaeva G.R., Shulyskovskaya D.O. Phenomenological Spectroscopy and its Application in Investigating Complex Substances in Chemistry, Nanotechnology and Medicine // Journal of Materials Science and Engineering B. – 2013. – V. 3. – № 3. – P. 183–189.
- Якубов М.Р., Якубова С.Г., Петрова Л.М. Новый метод контроля выработки запасов нефти многопластовых залежей на основе сопоставительного анализа добываемой продукции // Технологии ТЭК. – 2007. – № 1. – С. 34–39.

- 16. Выбор параметров состава и свойств добываемой нефти для контроля выработки запасов в продуктивных пластах при их совместной эксплуатации / М.Р. Якубов, С.Г. Якубова, Л.М. Петрова, Р.Ш. Тахаутдинов, А.Х. Сафин // Нефтяное хозяйство. – 2007. – № 1. – С. 51–53.
- Способ определения содержания смол в нефтях: пат. Рос. Федерации № 2372616; заявл. 14.05.08; опубл. 10.11.09, Бюл. № 31. – 6 с.
- Ахметов Б.Р., Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. Некоторые особенности надмолекулярных структур в нефтяных средах // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 4. – С. 41–43.
- Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Применение УФ-видимой абсорбционной спектроскопии для описания природных нефтей // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2007. – № 1. URL: http://ogbus.ru/authors/Evdokimov/Evdokimov\_1.pdf (дата обращения: 15.03.2016).
- Евдокимов И.Н. Нанотехнологии управления свойствами природных нефтегазовых флюидов. – М.: МАКС Пресс, 2010. – 364 с.
- Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy. I. Structure of the absorbance spectrum // Journal of Petroleum Science and Engineering. - 2003. - V. 37. -№ 3-4. - P. 135-143.
- Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy. II. Concentration dependencies of absorptivities // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2003. – V. 37. – № 3–4. – P. 145–152.
- Антипенко В.Р., Лукьянов В.И. Определение удельного показателя поглощения нефтей и нефтяных фракций в видимой области спектра // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 92–96.
- Современные методы исследования нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
- 25. Galtsev V.E., Ametov I.M., Grinberg O.Ya. Asphaltene association in crude oil as studied by ENDOR // Fuel. 1995. V. 74. № 5. P. 670–673.
- Большаков Г.Ф. Инфракрасные спектры аренов. Новосибирск: Наука, 1989. – 230 с.
- 27. Speight J.G. A structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectrometry // Fuel. - 1970. - V. 49. - № 1. - P. 76-90.
- Hasan M.U., Ali M.F., Bukhari A. Structural characterization of Saudi Arabian heavy crude oil by n.m.r. spectroscopy // Fuel. – 1983. – V. 62. – № 5. – P. 518–523.
- Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей // Инструментальные методы исследования нефти / под ред. Г.В. Иванова. Новосибирск: Наука, 1987. С. 49–67.
- 30. Groenzin H., Mullins O.C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources // Energy and Fuels. - 2000. -V. 14. - № 3. - P. 677-684.
- The colloidal structure of Crude Oil and the Structure of Oil Reservoirs / O.C. Mullins, S.S. Betancourt, M.E. Gribs, F.X. Dubost, J.L. Creek, A.B. Andrews, L. Venkataramanan // Energy and Fuels. 2007. V. 21. № 5. P. 2785–2794.
- 32. Molecular transformation of Athabasca bitumen end-cuts during coking and hydrocracking / B. Zhao, L.S. Kotlyar, J.R. Woods, B.D. Sparks, K. Hardacre, K.H. Chung // Fuel. 2001. V. 80. № 8. P. 1155-1163.
- 33. Structural Features of Boscan and Duri Asphaltenes / O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, E.M. Lown, I. Kowalewski, F. Behar // Energy and Fuels. - 1999. - V. 13. - № 2. -P. 228-247.

- 34. A Critique of Asphaltene Fluorescence Decay and Depolarization-Based Claims about Molecular Weight and Molecular Architecture / O.P. Strausz, I. Safarik, E.M. Lown, A. Moralez-Izquierdo // Energy and Fuels. - 2008. - V. 22. - № 2. - P. 1156-1166.
- Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes / J.M. Sheremata, M.R. Gray, H.D. Dettmann, W.C. McCaffrey // Energy and Fuels. 2004. V. 18. № 5. P. 1377-1384.

Поступила 30.03.2016 г.

## Информация об авторах

*Антипенко В.Р.*, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН.

*Петренко Т.В.*, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Института химии нефти СО РАН.

*Баканова О.С.*, аспирант лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН.

*Огородников В.Д.*, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Института химии нефти СО РАН. UDC (665.613+665.617):543.42.062

# RELATIONSHIP OF SPECIFIC ABSORPTION FACTOR OF OIL, NATURAL BITUMEN AND THEIR COMPONENTS IN VISIBLE SPECTRAL REGION WITH THE PARAMETERS OF THEIR COMPOSITIONS

Vladimir R. Antipenko<sup>1</sup>,

avr@ipc.tsc.ru

Tatyana V. Petrenko<sup>1</sup>,

uvikon@ipc.tsc.ru

Olga S. Bakanova<sup>1</sup>,

olgapushkar@mail.ru

## Vladimir D. Ogorodnikov<sup>1</sup>,

ovod@ipc.tsc.ru

<sup>1</sup> Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,

4, Akademicheskiy Avenue, Tomsk, 634055, Russia.

The relevance of the discussed issue is caused by the necessity of express assessment of the component compositions of oils, some of their physicochemical and technological properties, including control over development of oil deposits. The published data indicate that for such assessment the specific absorption factor of their solutions at fixed wavelengths in different regions of absorption spectrum or the area under the curve of absorption in all regions of the absorption spectrum are used. Violation of linear dependence of optical density on concentration in the absorption spectra of oil and oil fraction solutions enables to study the processes of formation and destruction of associates in oil systems. At the same time there are practically no attempts in literature to search for correlation between the specific absorption factor and the parameters characterizing the occurrence and relative content of various structural fragments in oils and oil fraction.

**The main aim** of the study is to reveal possible correlations between the values of specific absorption factor in visible spectral region and the parameters characterizing the occurrence and relative content of various structural fragments in oils and oil fraction. **The methods used in the study:** spectrophotometry in visible absorption spectrum, IR- and 'H NMR spectroscopy methods, correlation analysis.

**The results.** The authors have determined different spectral characteristics in visible region of the absorption spectrum (specific absorption factor at a wavelength of 500 nm, chromaticity coefficient is E4/E6) of oils, natural bitumen and fraction obtained during their extraction-chromatographic separation (oily components, resins and asphaltenes). The correlation between the specific absorption factor of the investigated samples solutions at a wavelength of 500 nm ( $K_{500}$ ) and the characteristics of the investigated samples obtained by the methods of IR- and 'H NMR spectroscopy, reflecting the relative content of aromatic and aliphatic structural fragments in their compositions, was determined. The approximation credibility ( $R^2$ ) magnitude has the highest values (from 0,790 to 0,892) only in the case of  $K_{500}$  functional connection with the parameters reflecting the content of aromatic structural fragments for the total set of the investigated oils and natural bitumen. There is no correlation for individual fractions.

#### Key words:

Crude oils, natural bitumens, oils, resins, asphaltenes, structural fragments, relative content, specific absorption factor, relationship.

The authors express thanks to the Tomsk Regional Common Use Center of the TSC SB RAS for the devices provided (NMR-Fourier-spectrometer AVANCE AV 300; IR-Fourier-spectrometer with the Raman-module TermoElectron, Nicolet 5700).

#### REFERENCES

- Devlikamov V.V., Markhasin I.L., Babalyan G.A. Opticheskie metody kontrolya za razrabotkoy neftyanykh mestorozhdeniy [Optical methods for monitoring the development of oil fields]. Moscow, Nedra Publ., 1970. 160 p.
- Evdokimov I.N., Losev A.P. Vozmozhnosti opticheskikh metodov issledovaniya v sistemakh kontrolya razrabotki neftyanykh mestorozhdeniy [Possibilities of optical methods in control systems for oil fields development]. Moscow, Neft i gaz Publ., 2007. 228 p.
- Dolomatov M.Yu., Mukaeva G.R. Primenenie fenomenologicheskoy elektronnoy spektroskopii dlya issledovaniya fiziko-khimicheskikh svoystv molekulyarnykh system [Use of phenomenological electron spectroscopy to study physicochemical properties of molecular systems]. *Neftepererabotka i Neftekhimiya*, 1995, no. 5, pp. 22–26.
- 4. Mukaeva G.R., Dolomatov M.Yu. Spektroskopicheskiy control svoystv organicheskikh veshchestv i materialov po korrelyatsiy-

am svoistvo – koeffitsient pogloshcheniya [Spectroscopic control of properties of organic substances and materials by property-absorption coefficient correlations]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1998, vol. 65, no. 3, pp. 438–440.

- Dolomatov M.Yu. Khimicheskaya fizika mnogokomponentnykh organicheskikh sistem [Chemical physics of multi-component organic systems]. Ufa, UTIS, IPIKHP ANRB Publ., 2000. 128 p.
- Roenko E.V., Kalinichenko O.A., Tertyshnaya E.V., Snezhko L.A. Studies on compatibility of oil mixtures by the photometry method. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2014, no. 3, pp. 26-30. In Rus.
- Gumerova D.M., Guskova I.A., Khramushina I.M. Obosnovanie primeneniya spektrofotometricheskikh issledovaniy dlya otsenki izmeneniya svoystv produktsii skvazhin [Rationale for using spectrophotometric studies to assess changes in the properties of well production]. Uchenye zapiski Almetevskogo gosudarstvennogo neftyanogo instituta, 2015, vol. XIII, no. 1, pp. 136–139.

- Burkhanov R.N., Ibragimov I.I. Korrelyatsiya nakoplennoy dobychi i koeffitsienta svetopogloshcheniya nefti [Correlation between the accumulated oil production and the light absorption coefficient]. Uchenye zapiski Almetevskogo gosudarstvennogo neftyanogo instituta, 2015, vol. XIV, pp. 269–273.
- Burkhanov R.N., Ibragimov I.I. Korrelyatsiya plotnosti i koeffitsienta svetopogloshcheniya nefti [Correlation between oil density and the light absorption coefficient]. Uchenye zapiski Almetevskogo gosudarstvennogo neftyanogo instituta, 2015, vol. XIV, pp. 279–283.
- Guskova I.A., Rybakov A.A., Gabdrakhmanov A.T., Yusupova T.N., Barskaya E.E. On the method of evaluating the efficiency of hydraulic fracturing of formation. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2014, no. 6, pp. 106–108. In Rus.
- Raupov I.R., Kondrasheva N.K., Burkhanov R.N. The mobile device design for oil optical properties measuring in the performance of field-geologic tasks. *Neftegazovoe delo*, 2014, no. 3. Available at: http://ogbus.ru/issues/3\_2014/ogbus\_3\_2014\_p17-32\_RaupovIR\_ru.pdf (accessed 15 March 2016). In Rus.
- Shcherbakov G.Yu., Petukhov A.V., Postupov A.V. Research of light absorption coefficient of asphaltene-resin-paraffin deposits of producing wells gas-condensate field. *Neftegazovoe delo*, 2015, no. 2. Available at: http://ogbus.ru/issues/2\_2015/ogbus\_2\_2015\_p143-155\_ ShcherbakovGY\_ru.pdf (accessed 15 March 2016). In Rus.
- Dolomatov M.Yu., Shulyakovskaya D.O. Evaluation of physico-chemical properties of multicomponent hydrocarbon systems based on integral characteristics of electronic absorption spectra. *Chemistry* and Technology of Fuels and Oils, 2013, no. 2, pp. 49–52. In Rus.
- Dolomatov M.Yu., Mukaeva G.R., Shulyskovskaya D.O. Phenomenological Spectroscopy and its Application in Investigating Complex Substances in Chemistry, Nanotechnology and Medicine. *Journal of Materials Science and Engineering B*, 2013, no. 3 (3), pp. 183–189.
- 15. Yakubov M.R., Yakubova S.G., Petrova L.M. Novy metod kontrolya vyrabotki zapasov nefti mnogoplastovykh zalezhey na osnove sopostavitelnogo analiza dobyvaemoy produktsii [A new method intended to control the development of multizone oil reservoirs based on a comparative analysis of the produced oil]. *Tekhnologii TEK*, 2007, no. 1, pp. 34–39.
- 16. Yakubov M.R., Yakubova S.G., Petrova L.M., Takhautdinov R.Sh., Safin A.Kh. Selection of compositional and property parameters of the produced oil to control the development of oil reserves in producing reservoirs during their joint exploitation. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2007, no. 1, pp. 51–53. In Rus.
- Yakubov M.R., Yakubova S.G. Sposob opredeleniya soderzhaniya smol v neftyakh [Definition method of resin content in oils]. Patent RF, no. 2372616, 2009.
- Akhmetov B.R., Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu. Some features of supramolecular structures in oil media. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2002, no. 4, pp. 41–43. In Rus.
- Evdokimov I.N., Losev A.P. Primenenie UF-vidimoy absorbtsionnoy spektroskopii dlya opisaniya prirodnykh neftey [Application of UVvisible absorption spectroscopy to describe natural oils]. *Neftegazovoe delo*, 2007, no. 1. Available at: http://www.ogbus.ru/authors/Evdokimov/Evdokimov 1.pdf (accessed 15 March 2016).
- Evdokimov I.N. Nanotekhnologii upravleniya svoystvami prirodnykh neftegazovykh flyuidov [Nanotechnologies for Controlling the Properties of Native Petroleum Fluids]. Moscow, MAKS Press, 2010. 364 p.

- Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy. I. Structure of the absorbance spectrum. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2003, vol. 37, no. 3–4, pp. 135–143.
- Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy. II. Concentration dependencies of absorptivities. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2003, vol. 37, no. 3-4, pp. 145–152.
- Antipenko V.R., Lukyanov V.I. Determining specific absorption factor for oils and oil fractions in the visible spectral region. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 315, no. 3, pp. 92–96. In Rus.
- Sovremennye metody issledovaniya neftey [Modern Oil Investigation Techniques]. Eds. A.I. Bogomolov, M.B. Temyanko, L.I. Khotyntseva. Leningrad, Nedra Publ., 1984. 431 p.
- Galtsev V.E., Ametov I.M., Grinberg O.Ya. Asphaltene association in crude oil as studied by ENDOR. *Fuel*, 1995, vol. 74, no. 5, pp. 670–673.
- Bolshakov G.F. Infrakrasnye spektry arenov [Infrared Spectra of Arenes]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1989. 230 p.
- Speight J.G. A structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectrometry. *Fuel*, 1970, vol. 49, no. 1, pp. 76–90.
- Hasan M.U., Ali M.F., Bukhari A. Structural characterization of Saudi Arabian heavy crude oil by n.m.r. spectroscopy. *Fuel*, 1983, vol. 62, no. 5, pp. 518–523.
- Ogorodnikov V.D. YAMR-spektroskopiya kak metod issledovaniya khimicheskogo sostava neftey [NMR-spectroscopy as a method of oil chemical composition study]. *Instrumentalnye metody issledovaniya nefti* [Instrumental methods of oil study]. Ed. by G.V. Ivanov. Novosibirsk, Nauka Publ., 1987. pp. 49–67.
- Groenzin H., Mullins O.C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. *Energy and Fuels*, 2000, vol. 14, no. 3, pp. 677–684.
- Mullins O.C., Betancourt S.S., Gribs M.E., Dubost F.X., Creek J.L., Andrews A.B., Venkataramanan L. The colloidal structure of Crude Oil and the Structure of Oil Reservoirs. *Ener*gy and Fuels, 2007, vol. 21, no. 5, pp. 2785–2794.
- 32. Zhao B., Kotlyar L.S., Woods J.R., Sparks B.D., Hardacre K., Chung K.H. Molecular transformation of Athabasca bitumen end-cuts during coking and hydrocracking. *Fuel*, 2001, vol. 80, no. 8, pp. 1155–1163.
- 33. Strausz O.P., Mojelsky T.W., Lown E.M., Kowalewski I., Behar F. Structural Features of Boscan and Duri Asphaltenes. *Energy and Fuels*, 1999, vol. 13, no. 2, pp. 228-247.
- 34. Strausz O.P., Safarik I., Lown E.M., Moralez-Izquierdo A. A Critique of Asphaltene Fluorescence Decay and Depolarization-Based Claims about Molecular Weight and Molecular Architecture. *Energy and Fuels*, 2008, vol. 22, no. 2, pp. 1156–1166.
- Sheremata J.M., Gray M.R., Dettmann H.D., McCaffrey W.C. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes. *Energy and Fuels*, 2004, vol. 18, no. 5, pp. 1377–1384.

Received: 30 March 2016.

## Informations about the authors

Vladimir R. Antipenko, Dr. Sc., professor, leading research worker, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.

- Tatyana V. Petrenko, Cand. Sc., senior research worker, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.
- Olga S. Bakanova, postgraduate student, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.

Vladimir D. Ogorodnikov, Cand. Sc., senior research worker, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.

### УДК 532.517.4

# ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТУРБУЛЕНТНОГО ТЕЧЕНИЯ И ТЕПЛОПЕРЕНОСА В КАНАЛЕ МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ

## Рыженьков Владимир Олегович<sup>1</sup>,

v.o.ryzhenkov@gmail.com

## Иващенко Владислав Александрович<sup>1</sup>,

vladivashchenko@mail.ru

## Мулляджанов Рустам Илхамович<sup>1,2</sup>,

rustammul@gmail.com

<sup>1</sup> Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

#### <sup>2</sup> Институт теплофизики СО РАН,

Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1.

**Актуальность:** турбулентные течения жидкости и газа реализуются во многих инженерных приложениях. В частности, транспортировка нефти и газа по трубопроводам, которая достигает 12 % в структуре энергопотребления нефтедобычи, осуществляется при высоких числах Рейнольдса, т. е. в турбулентном режиме. Задача контролировать и управлять характеристиками турбулентных потоков является крайне актуальной как с научной, так и с экономической точки зрения. Развивающиеся компьютерные технологии делают методы численного моделирования перспективными для решения подобных оптимизационных задач.

**Цель работы.** Для аккуратного численного расчета уравнений Навье-Стокса, особенно при высоких числах Рейнольдса, необходимо использовать разностные схемы с низкой диссипацией, т. е. высокого порядка точности аппроксимации. Хорошим методом для пространственной дискретизации является метод спектральных элементов. В работе вышеобозначенным методом рассчитывается каноническое турбулентное течение в прямоугольном канале. Цель работы состоит в исследовании точности метода спектральных элементов при расчете отфильтрованных уравнений Навье-Стокса с замыканием подсеточных напряжений при помощи распространенной динамической модели Смагоринского.

**Методы.** Для численного исследования используется открытый пакет программ Nek5000 для расчета дифференциальных уравнений в частных производных при помощи метода спектральных элементов. Этот код использует неструктурированные гексагедральные расчетные сетки и протокол MPI для ускорения вычислений в мультипроцессорном режиме.

**Результаты**. Проведено исследование турбулентного течения в канале при числах Рейнольдса 2800 и 6800. Результаты прямого численного моделирования (DNS) уравнений Навье-Стокса и моделирования методом крупных вихрей (LES) очень хорошо согласуются с профилями средней скорости, температуры и их пульсаций из литературных данных. Даже для самых грубых расчетных сеток с количеством узлов в 25–30 раз меньшим, чем у DNS, удалось очень точно воспроизвести пик пульсаций скорости около стенки, соответствующий полосчатым когерентным вихревым структурам. Как следствие, скорость трения предсказывается с погрешностью <3,0 %, что указывает на перспективность использования метода спектральных элементов.

#### Ключевые слова:

Прямое численное моделирование, метод крупных вихрей, турбулентность, когерентные структуры, оценка погрешности.

#### Введение

Турбулентный режим течения жидкости и газа часто встречается в природных явлениях и практических приложениях. Сложность данного явления состоит в наличии в турбулентном потоке широкого спектра характерных масштабов, которые нелинейно взаимодействуют между собой [1]. Проблема становится еще более сложной, когда поток стеснен наличием поверхности. Твердая стенка существенно меняет свойства турбулентности, в которой добавляются новые характерные масштабы длины и скорости. Особенно сильно меняются свойства потока в узком слое у стенки, который, тем не менее, определяет свойства потока и при удалении от неё. К примеру, в сфере добычи и переработки ресурсов широко используются трубопроводы. Вопрос эффективного массопереноса является актуальной научной и экономической задачей [2-8]. Согласно работе [3] в структуре энергопотребления нефтедобычи по технологическим процессам подготовка и транспортировка нефти и газа составляет около 12 %. Очевидно, что оптимальное управление характеристиками турбулентного потока, а именно величиной трения о стенку, при прохождении жидкости и газа через транспортировочный канал позволит существенно снизить общее энергопотребление нефтедобычи. Для развития различных моделей турбулентности и получения новой фундаментальной информации о рассматриваемом явлении нередко используется численное моделирование канонических пристенных турбулентных потоков [9–12]. В практических ситуациях исследуемая в потоке среда является многофазной, что значительно усложняет процесс ее моделирования [13, 14].

Движение жидкости и газа описывается системой уравнений Навье-Стокса. На сегодняшний день становится возможным использование прямого численного моделирования (direct numerical simulations, DNS) уравнений движения даже для прикладных задач при умеренных скоростях движения среды. Очевидным недостатком данного подхода является его высокая вычислительная стоимость, поскольку характерный шаг расчетной сетки по пространству должен быть сравним с масштабом Колмогорова, а шаг по времени – с характерным временем оборота наименьшего вихря. Таким образом, количество степеней свободы в турбулентном потоке растет примерно как  $Re^{3}$  [1], где число Рейнольдса Re=UH/v есть безразмерный критерий, построенный по характерной скорости задачи U, размеру H и кинематической вязкости среды v. С другой стороны, традиционным является подход осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье-Стокса (Reynolds-averaged Navier-Stokes, RANS), когда к уравнениям Навье-Стокса применяется операция осреднения по ансамблю, которую часто принимают как осреднение по времени. В результате решения такой задачи получаются осредненные характеристики течения. Вычислительная стоимость обычно оказывается на несколько порядков ниже, чем у DNS, поэтому RANSподходы часто используются для инженерных оценок. Промежуточным по вычислительным затратам является метод крупных вихрей (Large-eddy simulation, LES), при котором к уравнениям Навье-Стокса применяется операция пространственной низкочастотной фильтрации. Получающиеся после этой процедуры уравнения описывают динамику вихрей, масштабы которых больше ширины фильтра, а влияние движения на меньших масштабах выражается в появлении дополнительного слагаемого - подсеточных напряжений. Для замыкания подсеточных напряжений используются дополнительные модели.

Существуют различные подходы для дискретизации уравнений в частных производных, такие как метод конечных разностей, конечных объемов и конечных элементов. В последнее время для уравнений Навье-Стокса часто используется метод спектральных элементов (МСЭ) [15], который является разновидностью метода конечных элементов. Уравнения Навье-Стокса интегрируются по некоторым контрольным объемам, на которые предварительно разделена рассматриваемая область. Внутри каждого объема искомые функции задачи раскладываются в ряд по полиномам (Чебышева, Лежандра и т. д.). Спектральная точность метода обуславливается использованием достаточно большого числа полиномов (около 10 и более). Таким образом, МСЭ совмещает в себе высокую точность и возможность использования неструктурированных расчетных сеток для сложных геометрий задачи.

Как уже упоминалось выше, при использовании метода крупных вихрей в отфильтрованных уравнениях Навье-Стокса появляются неизвестные подсеточные напряжения, которые необходимо моделировать. Кроме того, при выводе уравнений предполагается, что операция фильтрации коммутирует с производной по пространству, что справедливо только для однородной функции фильтра. При этом в подходе неявного метода крупных вихрей, который используется большинством исследователей, точный вид пространственного фильтра не определяется. Таким образом, мы обозначи ли два возможных источника ошибки, которые вносят вклад в конечное решение. Помимо этого возникают ошибки, связанные с дискретизацией рассматриваемых дифференциальных уравнений и сходимостью выбранного итеративного процесса. Конечное решение уравнений выбранной математической модели включает в себя нелинейное взаимодействие ошибок всех трёх типов. В данной работе мы численно исследуем турбулентное течение в канале для различных чисел Рейнольдса при помощи метода крупных вихрей, замыкая подсеточные напряжения широко используемой динамической моделью Смагоринского [16]. Для того чтобы минимизировать ошибки дискретизации, применяется высокоточный метод спектральных элементов. Результаты расчетов методом крупных вихрей сравниваются с результатами прямого численного моделирования и данными из литературы. Таким образом, удаётся определить зависимость совокупной ошибки вычисления таких параметров, как трение и тепловой поток на стенке канала, от величины расчетных узлов вычислительной сетки. Эта информация необходима для оценок погрешностей расчетов турбулентных потоков при помощи метода спектральных элемен-TOB.

## Уравнения движения и их дискретизация

Дифференциальные уравнения, описывающие тепломассоперенос в рассматриваемой задаче, представляют собой законы сохранения импульса, массы и уравнение на перенос температуры:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + (U\nabla)U = -\nabla p + \frac{1}{\text{Re}}\nabla^2 U + f,$$
  

$$\nabla U = 0,$$
  

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (U\nabla)T = \frac{1}{\text{Pe}}\nabla^2 T,$$
(1)

где U, p и T есть обезразмеренные поля скорости, давления и температуры соответственно. Вектор fобозначает стороннюю силу. Безразмерные параметры задачи включают в себя число Рейнольдса, определенное во введении, и число Пекле, Pe=UH/a, где a есть температуропроводность среды, при этом число Прандля Pr=Pe/Re=v/a=1.0.

Система дифференциальных уравнений (1), дополненная соответствующими начальными и граничными условиями, используется в случае прямого численного моделирования. В методе моделирования крупных вихрей к уравнениям (1) применяется процедура пространственной низкочастотной фильтрации, обозначенная волной над символом:

$$U(x,t) = \int G(x-r)U(r,t)dr,$$
(2)

где G есть функция фильтра, которая обычно явно не определяется. Если принять, что операция фильтрации коммутирует с производной по пространству, получим следующие уравнения:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + (U\nabla)U = -\nabla p + \frac{1}{\text{Re}}\nabla^2 U - \nabla \tau + f,$$
  

$$\nabla U = 0,$$
  

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (U\nabla)T = \frac{1}{\text{Pe}}\nabla^2 T - \nabla q,$$
(3)

где  $\tau$  обозначает тензор подсеточных напряжений, а  $\tilde{q}$  соответствует подсеточному потоку тепла:

$$\tau_{ij} = U_i U_j - U_i U_j,$$
  
$$q = UT - UT.$$
 (4)

В данной работе тензор подсеточных напряжений выражается при помощи гипотезы Буссинеска:

$$\tau_{ij} - \tau_{kk} \delta_{ij} / 3 = -2(C_s \Delta)^2 \sqrt{2S_{nm}S_{nm}} S_{ij} , \qquad (5)$$

где  $\delta_{ij}$  – дельта-функция Кронекера;  $C_s$  – константа Смагоринского, определяемая в соответствии с динамической процедурой [16], является функцией времени и пространства;  $\Delta$  – ширина фильтра, определяемая как наибольшее расстояние между точками Гаусса–Лобатто–Лежандра в физическом пространстве в данном спектральном элементе. Тензор скоростей деформации выражается следующим образом:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right).$$
(6)

В данной работе мы не использовали никакой подсеточной модели для  $\tilde{q}$ , таким образом  $\tilde{q}=0$ . Далее мы опустим волну над символами для обозначения операции фильтрации, так что переменные из DNS- и LES-расчетов будут выглядеть единообразно.

Для численного решения уравнений (1) и (3) использовался открытый вычислительный код Nek5000, описанный в [17]. Данный код основан на методе спектральных элементов и взвешенных невязок, как и в методе конечных элементов, при котором вычислительная область разбивается на элементы конечных объемов. Поле скорости, давления и температуры в каждом элементе представляется как полином высокого порядка. В качестве базисных функций используются интерполянты многочленов Лагранжа в узлах Гаусса-Лобатто-Лежандра. Из условия ортогональности невязки к базисным функциям получается однородная система уравнений для коэффициентов в разложении, что позволяет получить решение. В данной работе использовались полиномы порядка N=7. Дискретизация по времени производилась при помощи конечно-разностной аппроксимации с третьим порядком точности.

#### Постановка задачи

Исследуется турбулентное течение жидкости между двумя бесконечными параллельными стенками при числе Рейнольдса *Re*=2800 и 6800, построенное по среднерасходной скорости  $U_h$  и полуширине канала Н. Используется прямоугольная вычислительная область размером  $L_x \times L_v \times L_z = 2\pi H \times 2H \times \pi H$ (рис. 1), где x – это продольная координата (вдоль течения), ось у направлена поперек твердых стенок, *z* – вдоль стенок, но поперек потока. Отметим, что начало координат с *y*=0 расположено в центре канала, так что позиция  $y=\pm H$  соответствует стенкам канала. Бесконечная область моделируется наложением периодических граничных условий по направлению х и z. На твердых стенках реализуется условие прилипания для скорости (U=0) и постоянные значения температуры для горячей верхней ( $T=T_h$ ) и холодной нижней поверхности  $(T = T_c)$ , причем  $\Delta T = T_h - T_c$ . Линейные размеры вычислительной области должны быть больше всех характерных когерентных вихревых структур в потоке. Двухточечные корреляции скорости, вычисленные в предыдущих расчетах [18, 19], показывают, что данные размеры области вполне достаточны. Сторонняя сила в уравнениях (1) и (3) определяется так, чтобы поддержать постоянным расход жидкости через плоскость у-z, соответствующий выбранному числу Рейнольдса. Далее в тексте и на графиках все величины обезразмерены при помощи  $U_b, \Delta T, H$ , если не оговорено иначе.



Рис. 1. Геометрия канала и граничные условия

#### Fig. 1. Geometry of the channel and boundary conditions

При инициализации численного интегрирования, т. е. в момент времени t=0, продольное поле скорости задавалось аналитическим профилем  $U_x=5(1-y^4)/4$ , а температура T=(1+y)/2. Кроме того, ко всем компонентам поля скорости в каждой точке пространства добавлялась случайная величина амплитудой не более 5 % от среднерасходной скорости, для того чтобы ламинарный поток турбулизировался. Статистический анализ характеристик течения для каждого расчета начинался после достаточного промежутка времени вычислений, чтобы на осредненные по времени характеристики не влияли начальные переходные процессы.



*Рис. 2.* Мгновенное поле температуры, полученное при помощи прямого численного моделирования при *Re*=6800. Поток жидкости течет слева направо. Сверху – горячая стенка, снизу – холодная. Справа показана небольшая часть вычислительной сетки

*Fig. 2.* Instanteneous temperature field from DNS at *Re*=6800. The flow goes from left to right. The hot wall is on top, the cold is in the bottom. The inset on the right shows a small fragment of computational mesh

На рис. 2 показано мгновенное поле температуры потока жидкости, текущего слева направо, которое получено при помощи прямого численного моделирования при Re=6800. Видно, как пристенные турбулентные вихревые структуры организуют перемешиваение холодной и горячей жидкости.

В табл. 1 и 2 для двух чисел Рейнольдса показаны характеристики использованных расчетных сеток для прямого численного моделирования и моделирования методом крупных вихрей, где  $N_{se}$  – количество спектральных элементов вдоль каждого направления (x,y,z),  $N_{points}$  – количество узлов вдоль каждого направления (x,y,z) и  $N_{tot}$  – общее количество узлов. В представленных расчетах использовались структурированные прямоугольные (гексагональные) вычислительные сетки.

**Таблица 1.** Характеристики расчетных сеток для **Re**=2800 **Table 1.** Mesh characteristics for **Re**=2800

	DNS	LES1	LES2	LES3
N <sub>se</sub>	30×20×25	20×14×17	15×10×12	10×6×8
<b>N</b> <sub>points</sub>	211×141×176	141×99×120	106×71×85	71×43×57
<b>N</b> <sub>total</sub> (млн)	5,2	1,7	0,6	0,17

Таблица 2. Характеристики расчетных сеток для **Re**=6800 Table 2. Mesh characteristics for **Re**=6800

	DNS	LES1	LES2	LES3
N <sub>se</sub>	40×30×30	26×20×20	20×16×16	14×10×10
<b>N</b> <sub>points</sub>	281×211×211	183×141×141	141×113×113	99×71×71
<b>N</b> <sub>total</sub> (млн)	12,5	3,6	1,8	0,5

#### Основные результаты

Поскольку цель работы заключается в определении точности расчетов рассматриваемого пристенного турбулентного течения при дискретизации уравнений Навье–Стокса методом спектральных элементов в совокупности с динамической моделью Смагоринского для метода крупных вихрей, сравниваются осредненные по времени поля скорости, температуры и их пульсации с данными из литературы. Анализируемые осредненные поля вычисляются в каждой точке расчетной области следующим образом:

$$\overline{U_i} = \frac{1}{N} \sum U_i(t_n), \ \overline{u_i u_j} = \frac{1}{N} \sum (\overline{U_i U_j} - \overline{U_i} \overline{U_j}),$$
$$\overline{T} = \frac{1}{N} \sum T(t_n), \ \overline{\theta \theta} = \frac{1}{N} \sum (\overline{TT} - \overline{TT}),$$
$$\overline{u_i \theta} = \frac{1}{N} \sum (\overline{U_i T} - \overline{U_i} \overline{T}),$$

где  $t_n$  – это последовательные моменты времени в расчете. Поскольку в рассматриваемой задаче направления вдоль x и z однородны, то можно производить соответствующее осреднение по пространству. Таким образом, осредненные по времени и пространству профили рассматриваемых величин являются функциями только координаты у. На рис. З показано сравнение результатов текущих расчетов при *Re*=6800 для профиля средней продольной скорости и температуры поперек канала с данными из литературы [20, 21]. Профиль скорости, полученный при помощи DNS и LES на различных расчетных сетках, отлично согласуется с данными авторов [20], которые использовали полностью спектральный код, основанный на полиномах Чебышева по y и Фурье по x и z.

При огрублении сетки визуально сложно заметить существенные различия даже для расчета LES3, сетка которого использует в 25 раз меньше расчетных узлов, чем для DNS (табл. 2). Профиль температуры также показывает хорошее согласование между результами DNS и LES, однако согласие с данными из литературы [21] несколько хуже, чем для скорости. Причинами этого несоответствия могут быть различные факторы, такие как небольшое отличие в числе Прандтля (Pr=1,0 в текущих расчетах и Pr=0,71 у авторов



Рис. 3. Сравнение профилей средней скорости и температуры с литературными данными [20, 21] для **Re**=6800

Fig. 3. Comparison of the time-averaged velocity and temperature profiles with the data from [20, 21] at Re=6800

[21]), порядок аппроксимации (спектральный в наших расчетах и второй порядок точности в [21]). Кроме того, важным фактором может быть продолжительность времени расчета, в течение которого производится осреднение полей.

На рис. 4 приведено сравнение пульсаций скорости и температуры с данными из литературы. Видно, что DNS показывает отличное согласие, в то время как данные LES могут немного отклоняться от результатов авторов [20].

Важным фактом является хорошее предсказание пика пульсаций около стенки даже для самой грубой сетки (LES3). Этот пик является результатом существования характерных когерентных полосчатых структур в пристенных турбулентных потоках, правильное описание которых является залогом успешного моделирования характеристик течения далеко от стенки. На рис. 5 показаны мгновенные поля продольной скорости около стенки (y/H=0,95) в плоскости x-z, где пульсации достигают максимума. Видно, что на всех вычислительных сетках полосчатые структуры выглядят очень похоже, несмотря на существенные различия в пространственном разрешении. Правильное описание структуры турбулентности около стенки позволяет точно расчитывать такие характеристи, как трение и тепловой поток на твердой стенке. В табл. 3 для всех расчетов представлена скорость трения, которая вычисляется на стенке канала как

$$U_{\tau} = \sqrt{v \frac{\partial \overline{U_x}}{\partial y}}$$
. Видно, что эта величина монотонно

отклоняется от точного значения (DNS) при уменьшении численного разрешения. Тем не менее можно утверждать, что даже для самой грубой LES-сетки скорость трения предсказана с погрешностью < 3,0%, что является отличным показателем для инженерных приложений.

**Таблица 3.** Сравнение величины скорости трения  $U_{\tau}$ **Table 3.** Comparison of the friction velocity  $U_{\tau}$ 

Re	[18, 20]	DNS	LES1	LES2	LES3
2800	0,06398	0,06397	0,06392 (-0,1 %)	0,06338 (-0,9 %)	0,06322 (-1,2 %)
6800	0,05699	0,05695	0,05682 (-0,3 %)	0,05613 (-1,5 %)	0,05546 (-2,7 %)



 Рис. 4.
 Сравнение пульсаций скорости и температуры с литературными данными [20, 21] для Re=6800
 Fig. 4.
 Comparison of the time-averaged velocity and temperature fluctuations with the data from [20, 21] at Re=6800
 Fig. 4.
 Comparison of the time-averaged velocity and temperature fluctuations with the data from [20, 21] at Re=6800
 Fig. 4.
 Comparison of the time-averaged velocity and temperature fluctuations with the data from [20, 21] at Re=6800
 Fig. 4.
 Comparison of the time-averaged velocity and temperature fluctuations with the data from [20, 21] at Re=6800
 Fig. 4.
 Comparison of the time-averaged velocity and temperature fluctuations with the data from [20, 21] at Re=6800
 Fig. 4.
 Comparison of the time-averaged velocity and temperature fluctuations with the data from [20, 21] at Re=6800
 Fig. 4.
 Comparison of the time-averaged velocity and temperature fluctuations with the data from [20, 21] at Re=6800
 Fig. 4.
 Fig. 4.</t



*Рис. 5.* Мгновенное поле скорости в сечении **x**-**z** около стенки при **y**/**H**=0,95 для DNS и LES. В правом верхнем углу схематически показаны границы четырех спектральных элементов

*Fig. 5.* Instantaneous velocity field in *x*-*z* plane near the wall at *y*/*H*=0,95 for DNS and LES. In the right top corner four spectral elements are shown schematically

#### Заключение

В данной работе исследовалась точность метода спектральных элементов при расчете отфильтрованных уравнений Навье-Стокса с замыканием подсеточных напряжений при помощи распространенной динамической модели Смагоринского. Для канонического турбулентного течения, ограниченного двумя параллельными твердыми стенками, при числе Рейнольдса 2800 и 6800 расчеты показали отличное согласие данных прямого численного моделирование и моделирования методом крупных вихрей. Получено хорошее согласие для профилей средней скорости, температуры и их пульсаций. Показано, что на всех уровнях моделирования очень

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Монин А.С., Яглом А.М. Статистическая гидродинамика. М.: Наука, 1965. – 640 с.
- Kharlamov S.N., Alginov R.A. Modelling of complex shear flow structure in pipelines // Int. J. Eng. Sci. Innov. Tech. - 2014. -V. 3. - № 6. - P. 500-509.
- Ивановский В.Н. Энергетика добычи нефти: основные направления оптимизации энергопотребления // Инженерная Практика. – 2011. – Т. 6. – С. 18–26.
- Трубопроводные системы энергетики: математическое моделирование и оптимизация / под ред. Н.Н. Новицкого, А.Д. Тевяшева. – Новосибирск: Наука, 2010. – 419 с.
- Погосов А.Ю., Положаенко С.А., Григоренко Ю.В. Моделирование физических процессов и технологическая информатизация в нефтяной промышленности и энергетике: монография. – Одесса: Наука и техника, 2014. – 656 с.
- Малая распределенная энергетика России: совместная выработка тепло- и электроэнергии / А.В. Казаков, А.С. Заворин, П.Ю. Новосельцев, Р.Б. Табакаев // Вестник науки Сибири. – 2013. – № 4 (10). – С. 13–18. URL: http://sjs.tpu.ru/journal/article/view/806/564 (дата обращения: 20.04.2016).
- Экспериментальное исследование и физико-математическое моделирование процесса остывания нефти в подземном трубопроводе / В.Н. Кутрунов, П.Ю. Михайлов, Л.А. Пульдас, А.А. Вакулин, М.Н. Вилков // Вестник Тюменского государственного университета. – 2012. – Т. 4 – С. 61–67.
- Бубенчиков А.М., Харламов С.Н. Математические модели неоднородной анизотропной турбулентности во внутренних течениях. – Томск: Изд-во ТГУ, 2001. – 440 с.
- Никитин Н.В. Статистические характеристики пристенной турбулентности // Известия РАН. Механика жидкости и газа. – 1996. – Т. 3. – С. 32–43.
- Никитин Н.В. Прямое численное моделирование трехмерных турбулентных течений в трубах кругового сечения // Известия РАН. Механика жидкости и газа. – 1994. – Т. 6. – С. 14–26.

точно воспроизводится пик пульсаций скорости около стенки, который соответствует полосчатым когерентным вихревым структурам. Выявлено, что на LES-сетке, которая имеет в 25-30 раз меньше вычислительных узлов, чем соответствующая DNSсетка, скорость трения предсказывается с погрешностью < 3,0 %. Это указывает на перспективность использования метода спектральных элементов для дискретизации уравнений Навье–Стокса для фундаментальных и прикладных задач.

Работы выполнена при финансовой поддержке РН $\Phi$  гранта  $\mathbb{N}$  14–29–00203. Авторы благодарны Сибирскому суперкомпьютерному центру за предоставленные вычислительные ресурсы.

- Никитин Н.В. Прямой расчет турбулентных течений в эксцентрических трубах // Журнал вычислительной математики и математической физики. – 2006. – Т. 46. – № 3. – С. 509–526.
- Тевяшев А.Д., Смирнова В.С. Математическое моделирование нестационарного неизотермического течения газа по участку трубопровода // Радиоэлектроника и Информатика. – 2008. – Т. 2. – С. 21–27.
- Varaksin A.Yu. Fluid dynamics and thermal physics of two-phase flows: Problems and achievements // High Temp. - 2014. -V. 51. - № 3. - P. 377-407.
- Терехов В.И., Пахомов М.А. Численное исследование гидродинамики, тепло- и массообмена двухфазного газопарокапельного потока в трубе // Прикладная механика и техническая физика. – 2003. – Т. 44. – № 1. – С. 108–122.
- Patera A.T. A spectral element method for fluid dynamics Laminar flow in a channel expansion // J. Comp. Phys. 1984. V. 54. № 3. P. 468–488.
- A dynamic subgrid-scale eddy viscosity model / M. Germano, U. Piomelli, P. Moin, W.H. Cabot // Phys. Fluids. - 1991. -V. 3. - № 7. - P. 1760-1766.
- 17. Fischer P., Lottes J., Kerkemeier S. Nek5000 web page. 2016. URL: http://nek5000.mcs.anl.gov (дата обращения: 23.04.2016).
- Kim J., Moin P., Moser R. Turbulence statistics in fully developed channel flow at low Reynolds number // J. Fluid Mech. 1986. – V. 177. – P. 133–166.
- Kim J., R. Antonia A. Isotropy of the small scales of turbulence at low Reynolds number // J. Fluid Mech. – 1993. – V. 251. – P. 219–238.
- Moser R.D., Kim J., Mansour N.N. Direct numerical simulation of turbulent channel flow up to Re=590 // Phys. Fluids. – 1999. – V. 11. – № 4. – P. 943–945.
- Structures of scalar transport in a turbulent channel / S. Dharmarathne, M. Tutkun, G. Araya, L. Castillo // Eur. J. Mech. B/Fluids. - 2016. - V. 55. - P. 259-271.

Поступила 26.04.2016 г.

## Информация об авторах

*Рыженьков В.О.*, магистрант Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

Иващенко В.А., студент Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

*Мулляджанов Р.И.*, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института теплофизики СО РАН; научный сотрудник Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

UDC 532.517.4

# NUMERICAL SIMULATION OF TURBULENT FLOW AND HEAT TRANSFER IN A CHANNEL BY THE SPECTRAL ELEMENT METHOD: SPATIAL RESOLUTION EFFECT

## Vladimir O. Ryzhenkov<sup>1</sup>,

v.o.ryzhenkov@gmail.com

## Vladislav A. Ivashchenko<sup>1</sup>,

vladivashchenko@mail.ru

## Rustam I. Mullyadzhanov<sup>1,2</sup>,

rustammul@gmail.com

- Novosibirsk State University,
   Pirogov street, Novosibirsk, 630090, Russia.
- <sup>2</sup> Institute of Thermophysics SB RAS,

1, Lavrentyev street, Novosibirsk, 630090, Russia.

**Relevance.** Turbulent flows are readily met in a variety of engineering applications. In particular, oil and gas transport through pipelines, reaching 12 % of the oil-related power consumption, is performed at very high Reynolds numbers, i. e. in the turbulent regime. Control of turbulent flow characteristics is the problem of high importance both from scientific and economical point of view. Rapidly developing computing capabilities make the numerical modeling a promising tool to solve various engineering optimization tasks.

**The aim of the research.** For accurate numerical solution of the Navier–Stokes equations especially at high Reynolds numbers it is necessary to use numerical schemes with low dissipation, i.e. with a high order of approximation. A good method for spatial discretization is the spectral element method (SEM). In the work a canonical turbulent flow in a plane channel is simulated with SEM. The main aim of the research is to investigate the accuracy of SEM when applied to the filtered Navier–Stokes equations closed with the use of the dynamic Smagorinsky model.

**Methods.** For numerical simulations of partial differential equations with SEM the authors have used the open-source code Nek5000 which employs unstructured hexahedral meshes and MPI for parallel computing.

**Results.** The authors carried out the numerical computations of the turbulent channel flow at the Reynolds numbers 2800 and 6800. The results of the direct numerical simulation (DNS) of the Navier–Stokes equations and Large eddy simulations (LES) are in good agreement with the data from the literature, i. e. the profiles of the time-averaged velocity, temperature and their fluctuations. Even for very coarse LES mesh with 25–30 times less grid points than for DNS the accuracy of the fluctuations profile near the wall representing streaky structures is very high. As a result the friction velocity is predicted within the <3,0 % error indicating promising prospects for SEM.

#### Key words:

Direct numerical simulations, Large eddy simulations, turbulence, coherent structures, error assessment.

The research was financially supported by the RSF grant no. 14-29-00203. The authors acknowledge Siberian Supercomputer Center for the provided computing resources.

#### REFERENCES

- Monin A.S., Yaglom A.M. Statisticheskaya gidrodinamika [Statistical hydrodynamics]. Moscow, Nauka Publ., 1965. 640 p.
- Kharlamov S.N., Alginov R.A. Modelling of complex shear flow structure in pipelines. *Int. J. Eng. Sci. Innov. Tech.*, 2014, vol. 3, no. 6, pp. 500–509.
- Ivanovskiy V.N. Oil production energy: the main directions of optimization of energy consumption. *Oilfield Engineering*, 2011, vol. 6, pp. 18–26. In Rus.
- Truboprovodnye sistemy energetiki: matematicheskoe modelirovanie i optimizatsiya [Pipeline energy systems: mathematical modeling and optimization]. Eds. N.N. Novitskiy, A.D. Tevyashev. Novosibirsk, Nauka Publ., 2010. 419 p.
- Pogosov A.Yu., Polozhaenko S.A., Grigorenko Yu.V. Modelirovanie fizicheskikh protsessov i tekhnologicheskaya informatizatsiya v neftyznoy promyshlennosti i energetike: monografiya [Modelling of physical processes and informatization technology in the oil industry and energy: a monograph]. Odessa, Nauka i tekhnika Publ., 2014. 656 p.
- Kazakov A.V., Zavorin A.S., Novoseltsev P.Yu., Tabakaev R.B. Distributed power generation in Russia: combined heat and power

generation. Siberian Journal of Science, 2013, no. 4 (10), pp. 13–18. In Rus. Available at: http://sjs.tpu.ru/journal/artic-le/view/806/564 (accessed 20 April 2016).

- Kutrunov V.N., Mikhaylov P.Yu., Puldas L.A., Vakulin A.A., Vilkov M.N. Experimental study and physical and mathematical modeling of oil cooling in underground pipeline. *The UT Research Journal*, 2012, vol. 4, pp. 61–67. In Rus.
- Bubenchikov A.M., Kharlamov S.N. Matematicheskie modeli neodnorodnoy anizotropnoy turbulentnosti vo vnutrennikh techeniyakh [Mathematical model of inhomogeneous anisotropic turbulence in internal flows]. Tomsk, TGU Publ., 2001. 440 p.
- Nikitin N.V. Statisticheskie kharakteristiki pristennoy turbulentnosti [Statistical characteristics of the near-wall turbulence]. *Izvestiya RAS. Mekhanika zhidkosti i gaza*, 1996, vol. 3, pp. 32–43.
- Nikitin N.V. Pryamoe chislennoe modelirovanie trekhmernykh turbulentnykh techeny v trubakh krugovogo secheniya [Direct numerical simulation of three-dimensional turbulent flow in circular pipes]. Izvestiya RAS. Mekhanika zhidkosti i gaza, 1994, vol. 6, pp. 14-26.
- 11. Nikitin N.V. Pryamoy raschet turbulentnykh techeniy v ekstsentricheskikh trubakh [Direct numerical simulation of turbulent

flows in concentric tubes]. Zhurnal Vychislitelnoy Matemenatiki. Matematika. Fizika, 2006, vol. 46, no. 3, pp. 509–526.

- 12. Tevyashev A.D., Smirnova V.S. Matematicheskoe modelirovanie nestatsionarnogo neizotermicheskogo techeniya gaza po uchastku truboprovoda [Mathematical modeling of non-stationary nonisothermal flow of gas through the pipeline section]. *Radioelektronika i Informatika*, 2008, vol. 2, pp. 21–27.
- Varaksin A.Yu. Fluid dynamics and thermal physics of two-phase flows: Problems and achievements. *High Temp.*, 2014, vol. 51, no. 3, pp. 377–407.
- 14. Terekhov V.I., Pakhomov M.A. Chislennoe issledovanie gidrodinamiki, teplo- i massoobmena dvukhfaznogo gazokapelnogo potoka v trube [Numerical investigation of fluid flow, heat and mass transfer of two-phase gas flow in a pipe]. *Prikladnaya Mekhanika. Tekhnika. Fizika*, 2003, vol. 44, no. 1, pp. 108–122.
- Patera A. T. A spectral element method for fluid dynamics Laminar flow in a channel expansion. J. Comp. Phys., 1984, vol. 54, no. 3, pp. 468–488.

- Germano M., Piomelli U., Moin P., Cabot W.H. A dynamic subgrid-scale eddy viscosity model. *Phys. Fluids*, 1991, vol. 3, no. 7, pp. 1760–1766.
- Fischer P., Lottes J., Kerkemeier S. Nek5000 web page. Available at: http://nek5000.mcs.anl.gov (accessed 23 April 2016).
- Kim J., Moin P., Moser R. Turbulence statistics in fully developed channel flow at low Reynolds number. J. Fluid Mech., 1986, vol. 177, pp. 133–166.
- Kim J., Antonia R.A. Isotropy of the small scales of turbulence at low Reynolds number. J. Fluid Mech., 1993, vol. 251, pp. 219-238.
- Moser R.D., Kim J., Mansour N.N. Direct numerical simulation of turbulent channel flow up to Re=590. *Phys. Fluids.*, 1999, vol. 11, no. 4, pp. 943-945.
- Dharmarathne S., Tutkun M., Araya G., Castillo L. Structures of scalar transport in a turbulent channel. *Eur. J. Mech. B/Fluids*, 2016, vol. 55, pp. 259-271.

Received: 26 April 2016.

## Informations about the authors

Vladimir O. Ryzhenkov, master student, Novosibirsk State University.

Vladislav A. Ivashchenko, student, Novosibirsk State University.

Rustam I. Mullyadzhanov, Cand. Sc., researcher, Institute of Thermophysics SB RAS; researcher, Novosibirsk State University.

УДК 551:553.3

# ВЫДЕЛЕНИЕ ОПАСНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОБЪЕКТОВ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «НЕЖДАНИНСКОЕ»

## Фёдоров Андрей Андреевич<sup>1</sup>,

aan.fedorov@s-vfu.ru

## Сясько Андрей Александрович<sup>1</sup>,

aa.siasko@s-vfu.ru

<sup>1</sup> Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Россия, 678960, г. Нерюнгри, ул. Кравченко, 16.

**Актуальность работы** обусловлена необходимостью выделения опасных геологических процессов при планировании объектов производственного назначения (золотоизвлекательная фабрика и хвостохранилище) месторождения Нежданинское. **Цель работы:** составление карты потенциально опасных геологических процессов.

**Методы исследования:** методы регистрации микросейсм и сейсмических жесткостей для сейсмического микрорайонирования площадки. Инструментальными и расчетными методами определена степень сейсмической опасности, получен полный набор характеристик, необходимых для планирования сооружений. Выделение разрывных нарушений проведено методом дипольного осевого зондирования и корреляционным методом преломленных волн. Данными методами выделены разрывные нарушений проведено методом дипольного осевого зондирования и корреляционным методом преломленных волн. Данными методами выделены разрывные нарушения: в зоне предполагаемых разрывных нарушений скорость распространения упругих волн стремится к нулю и нарушается корреляция изолиний сопротивлений. Выделение массивов погребенных льдов проведено методом дипольного зондирования и методом скорость распространения упругих волн стремится к нулю и нарушается корреляция изолиний сопротивлений. Выделение зон фильтрации осуществлялось методом дипольного зондирования и дипольного осевы погребенных льдов поственственного потенциала и дипольно посевым зондированием. Выделение зон фильтрации и существлялось методом стественного потенциала и дипольного зондирования и дипольного зондирования и массивы погребенных льдов, также отмечено влияние погребенных льдов на характер естественного поля: в интервалах распространения погребенных льдов значения разности потенциалов естественного поля стремится к минимум.

Заключение. Составлена карта потенциально опасных геологических процессов, предложены альтернативные варианты хранения хвостов. Исследования показали невозможность строительства хвостохранилища наливного типа, учитывая сложное инженерно-геологическое строение района, опасные геологические процессы, высокую гидродинамическую опасность, дорогостоящие мероприятия по строительству, обустройству и содержанию. Как альтернативный вариант предлагается хранение хвостов: в «сухом виде» на полигоне без организации хвостохранилища либо в сгущенном «пастообразном состоянии» с сохранением замороженного состояния основного массива отходов и грунтов основания.

#### Ключевые слова:

Месторождение «Нежданинское», сейсмическое микрорайонирование, метод регистрации микросейсм, метод сейсмических жесткостей, корреляционный метод преломленных волн, дипольное осевое зондирование, метод естественного потенциала, разрывные нарушения, зоны фильтрации, погребенные льды, опасные геологические процессы, золотоизвлекательная фабрика, хвостохранилище.

#### Введение

При проектировании, строительстве и эксплуатации зданий и сооружений необходимо учитывать все опасные процессы и воздействия [1, 2].

Объектом исследования является площадка для размещения строений и сооружений производственного назначения (золотоизвлекательная фабрика и хвостовое хозяйство) и отвалов пустых пород, поэтому при изысканиях для строительства таких особо ответственных объектов следует учитывать опасные геологические процессы, которые создают угрозу нормальной эксплуатации инженерных сооружений. Очень важно своевременно спрогнозировать возможные эффекты от их воздействия и провести ряд защитных мер по их предотвращению [1].

Для выявления опасных геологических процессов на территории месторождения был проведен комплекс геофизических исследований, позволяющий оценить физическое состояние изучаемой среды и выделить потенциально опасные участки.

## Постановка проблемы

Территория подверглась сильному тектоническому воздействию в течение киммерийского и альпийского этапов тектогенеза, проявившемуся в виде складчатых и разрывных дислокаций литогенной основы, что привело к возникновению разноориентированных ортогональных и диагональных региональных нарушений с многократными и разнохарактерными подвижками, пространственно и генетически связанных с региональными разломами [3, 4].

В верхнем плейстоцене территория была подвержена активной ледниковой деятельности, результаты которой представлены маломощными реликтовыми моренными отложениями.

Территория характеризуется наличием зон сплошной многолетней мерзлоты, мощность которой изменяется от 250-330 м на водоразделах и склонах южной экспозиции до 80-110 м в долинах ручьев и небольших речек, а в долине р. Тыры, в зоне сквозного талика, мощность слоя достигает 5-6 м («козырек»).

Аллювиальный водоносный горизонт обладает большой аккумулирующей емкостью в связи с крупнообломочным характером водовмещающих отложений. Тип питания водотоков – резко выраженный атмосферный, который обуславливает невозможность инфильтрации атмосферных осадков в многолетнемерзлые породы бортов долины, вследствие чего они мгновенно формируют поверхностный сток с незначительной задержкой на насыщение маломощного сезонно-талого слоя и мохового покрова. Наличие толщи многолетнемерзлых пород, препятствующих удалению влаги, также обуславливает заболачивание приповерхностного почвенного слоя [1, 5].

Учитывая то, что территория Нежданинского месторождения находится в области динамического влияния субдолготных Бурхалинского и Кетандинского разломов, способных генерировать 7-8-балльные сотрясения и потенциально опасный характер неблагоприятных геологических процессов, таких как разрывные нарушения, погребенные льды, фильтрационные процессы, которые могут возникнуть, учитывая характер всего вышесказанного и особую ответственность объектов производственного назначения, на месте размещения объектов был проведен комплекс геофизических исследований, увеличивающий полноту и надежность представлений об особенностях строения исследуемого объекта, сейсмической опасности и о зонах распространения неблагоприятных геологических процессов [6].

## Методы исследования

1. Методы регистрации микросейсм и сейсмических жесткостей для сейсмического микрорайонирования площадки [7–9]

По записям микросейсм определялись приращения сейсмической активности и амплитудно-частотные характеристики грунтов.

По методу сейсмических жесткостей проводилась оценка сейсмической активности путем сравнения значений сейсмических жесткостей изучаемых и эталонных грунтов с учетом влияния обводненности разреза и возможных резонансных явлений.

Все расчеты произведены для грунтовых условий, существующих на момент проведения изысканий.

По данным методов регистрации микросейсм и сейсмических жесткостей построена карта сейсмического микрорайонирования (рис. 1), на которой представлен прогноз приращения сейсмических воздействий по результатам прямых инструментальных наблюдений и расчетов [10].

Уровень сейсмической угрозы для объекта составил 7 баллов по карте ОСР-97В и принят за уточненный балл при построениях карты приращений интенсивности сейсмических воздействий [6, 11].



Рис. 1. Карта сейсмического микрорайонирования

#### Fig. 1. Map of seismic microzoning

На карте сейсмического микрорайонирования отображены сейсмические параметры грунтов, относящиеся к моменту проведения работ, прогнозируемые для территорий активного развития естественных или техногенных процессов, а также вероятностные количественные характеристики колебаний грунтов с указанием глубины, к которой они относятся (дневная поверхность) [12].

Сейсмическая интенсивность в баллах указана в виде дроби:

- в числителе арабскими цифрами слева по карте OCP-97В; справа, в скобках – прогнозируемое приращение по методу сейсмических жесткостей;
- в знаменателе расчетное приращение сейсмической интенсивности (по методу регистрации микросейсм) на дневной поверхности [12].
   Цветовая окраска соответствует цветам карты сейсмического районирования ОСР-97 [6].

Степень сейсмической опасности площадки для размещения объектов производственного назначения оценивается в 7,16 балла (усредненный показатель) по таксонометрическим единицам от 6,88 до 7,57 [13].

2. Выделение разрывных нарушений методом дипольного осевого зондирования и корреляционным методом преломленных волн [7, 14–16]

Разрывные нарушения объекта исследования морфологически представлены зонами смятия и

дробления, вследствие реализации напряжения в толще скального массива, образующими плитообразные ветвящиеся тела с четкими тектоническими контактами, для них характерны повышенная трещиноватость, дезинтеграция и водонасыщенность пород [16, 17]. Внутреннее строение определяется наличием тектонической брекчии вмещающих пород. Все разломы Нежданинской системы сопровождаются оперяющими швами сколового характера. Общая протяженность оценивается несколькими километрами [18].

Выделение основных разрывных нарушений и оперяющих швов проводилось по результатам анализа комплексных геолого-геофизических данных (рис. 2).

Основным методом, позволяющим выделить разрывные нарушения, характеризующиеся наличием зон разрушенных, выветрелых пород, кор выветривания, является корреляционный метод преломленных волн, так как для всех этих породных разностей характерна существенно отличающаяся от ненарушенного скального массива скорость распространения упругих волн – в зоне предполагаемых разрывных нарушений она стремится к нулю (табл. 1).

**Таблица 1.** Скорость распространения упругой продольной волны

**Table 1.** Rate of propagation of longitudinal elastic wave

Порода Rock	Скорость продольных волн (м/с) Rate of longitudinal elastic waves (m/s)			
	в ненарушенном скальном массиве in undisturbed rock mass	в зоне разрушенных пород in broken rock area		
Алевролит Aleurolite	3500-4500	1600 и ниже 1600 and lower		

Дополнительно к анализу были привлечены данные дипольного зондирования, в которых разрывные нарушения находят отражение в нарушении корреляции изолиний сопротивлений [7, 14, 19, 20].

И если оперяющие разрывные нарушения не всегда совпадают с минимумами скоростей упругих волн, то основные разрывные совпадают с волновой картинкой абсолютно.

## Выделение погребенных льдов методом дипольного зондирования и методом естественного потенциала

На объекте исследования методом дипольного зондирования были выделены границы распространения льдов [7, 21].

На разрезе удельных сопротивлений льды выделяются зонами аномально высоких сопротивлений, по сравнению с вмещающими породами, и очень хорошо совпадают с интервалами распространения по данным бурения (табл. 2).

Помимо этого отмечено влияние погребенных льдов на характер естественного поля: в интервалах распространения погребенных льдов значение

разности потенциалов естественного поля стремится к минимуму (табл. 3).

 Таблица 2. Удельное электрическое сопротивление пород

 Table 2.
 Electric resistivity of rocks

Порода/Rock	Сопротивление, Ом•м Resistance, Ohm•m		
Лед/Ісе	10 <sup>5-</sup> 10 <sup>8</sup>		
Скальный массив (алевролит) Rock mass (aleurolite)	30-150		

Таблица 3. Разность потенциалов естественного поля при выделении льдов

Table 3.	Potential	difference	of natural	field ii	n ice	picking
----------	-----------	------------	------------	----------	-------	---------

Порода/Rock	Разность потенциалов, мВ Potential difference, mV		
Лед/Ісе	1-3		
Скальный массив/Rock mass	3-5		

Эти погребенные льды являются ледниковыми, водно-ледниковыми отложениями верхнеплейстоценового возраста, распространены не повсеместно, представлены маломощными реликтовыми моренными отложениями мощностью до 10 м.

4. Выделение зон фильтрации методом естественного потенциала

На объекте исследования методом естественного потенциала выделены обширные зоны фильтрационных процессов, тесно связанных с инженерно-геологическими условиями и рельефом местности. В зонах развития фильтрационных процессов разность потенциалов естественного поля возрастает, так как на поверхность выходят положительные заряды (табл. 4) [22–24].

Таблица 4. Разность потенциалов естественного поля при выделении зон фильтрации

 
 Table 4.
 Potential difference of natural field in picking filtering zones

Породы/Rocks	Разность потенциалов, мВ Potential difference, mV		
Водонасыщенные Water-saturated	4,4-5,0		
Неводонасыщенные Water-unsaturated	3,0-4,4		

Учитывая особо ответственный характер объектов, этому аспекту следует уделить особое внимание как на стадии планирования, так и при эксплуатации [16].

## Результаты исследования

Проведенный комплекс геофизических исследований позволил решить поставленные задачи. Установлена степень сейсмической опасности площадки для размещения объектов производственного назначения, получен полный набор характеристик, необходимых для проектирования сооружений [25, 26].



**Рис. 2.** Карта потенциально опасных инженерно-геологических явлений

Fig. 2. Map of potentially hazard engineering geological phenomena

По результатам выделения разрывных нарушений составлена тектоническая карта, выявлены несколько крупных, длиной до нескольких километров, практически параллельных разрывных нарушений, проходящих через все месторождение в долготном направлении, и сеть оперяющих их швов северо-восточного простирания. Так как генетически разрывные нарушения вызваны процессами смятия и дробления, то в результате их внутреннее строение определяется наличием тектонической брекчии, мощность которой составляет от нескольких метров до десятков метров.

Мощность массивов погребенных льдов на участке достигает десяти метров. Льды крайне восприимчивы к техногенным и иным нагрузкам, и в результате хозяйственной и иной деятельности в зонах погребенных льдов могут возникнуть необратимые термокарстовые и термоэрозионные процессы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Алешин А.С. Сейсмическое микрорайонирование особо ответственных объектов. – М.: Светоч Плюс, 2010. – 304 с.
- СНиП 22-01-95. Геофизика опасных природных воздействий. Минстрой России. – М.: ГП ЦПП, 1996. – 9 с.
- Гамянин Г.Н., Бортников Н.С., Алпатов В.В. Нежданинское рудное месторождение – уникальное месторождение Северо-Востока России. – М.: ГЕОС, 2001. – 227 с.
- Имаев В.С., Имаева Л.П., Козьмин Б.М. Сейсмотектоника Якутии. – М.: ГЕОС, 2000. – 227 с.

На территории месторождения были выявлены также интенсивные фильтрационные процессы. Особо следует учитывать связь фильтрационных потоков с разрывными нарушениями, если склоновые фильтрационные процессы развиты преимущественно в толще дисперсных пород, фильтрация, контролируемая зонами разрывных нарушений, развита в толще скального массива. Опасность представляют разрывные нарушения, заполненные тектонической брекчией и милонитом, в массиве они играют роль водоупора [16]. Подобное сочетание может создавать в массиве сосредоточенные водные потоки (рис. 2).

### Выводы

На объекте исследования определена степень сейсмической опасности, средний показатель которой составил 7,16 балла. Были выделены опасные геологические процессы: массивы погребенных льдов, высокопроницаемые зоны фильтрации и разрывные нарушения, которые показали непригодность выбранных площадок для целей размещения объектов производственного назначения, а именно хвостохранилища наливного типа.

Особую опасность в хвостохранилищах такого типа представляют зоны фильтрации и погребенные льды. Фильтрации, локализованные в разрывных нарушениях, могут выполнять роль естественных дрен, в которых возможны значительные утечки в нижний бьеф сооружения, а погребенные льды, особенно в зонах фильтрации, в результате термоэрозионных, солифлюкционных и термокарстовых процессов - вызвать появление нежелательных форм рельефа в виде деформаций и просадок, что скажется на инженерно-технических и эксплуатационных свойствах хвостохранилища наливного типа. В связи с повышенной гидродинамической опасностью, дорогостоящими мероприятиями на строительство, обустройство и содержание хвостохранилища наливного типа предлагается хранение хвостов в «сухом виде» на полигоне без организации хвостохранилища либо в сгущенном пастообразном состоянии, с сохранением замороженного состояния основного массива отходов и грунтов основания [27-29].

- Goryachev N.A., Pirajno F. Gold deposits and gold metallogeny of Far East Russia // Ore Geology Reviews. – June 2014. – V. 59. – P. 123–151.
- Карта сейсмического районирования территории Республики Саха (Якутия). М-б 1:2500000 / отв. ред.: В.С. Имаев, Б.М. Козьмин, А.Ф. Петров. – Якутск: ЯкутАГП, 1996.
- СП 11–105–97. Инженерно-геологические изыскания для строительства. Часть II. Правила производства работ в районах развития опасных геологических и инженерно-геологических процессов. Госстрой России. – М.: ПНИИИС Госстроя России, 2000. – 49 с.

- Seismic microzoning of the industrial platform of the miningconcentration plant / N.N. Grib, A.A. Syasko, A.V. Kachaev, G.V. Grib // Life Sci. J. - 2014. - № 11 (12). - P. 615-619.
- 9. Tatava T., Kubon P. Dynamic properties of tailing dam under mining induced seismic events // Proc. of the 9<sup>th</sup> International Conference on Structural Dynamics, EURODYN 2014.
- РСН 60-86. Инженерные изыскания для строительства. Сейсмическое микрорайонирование: Нормы производства: Нормы производства работ. Госстрой РСФСР. – М.: МосЦТИСИЗ Госстроя РСФСР, 1986. – 32 с.
- ТСН 22–301–97. Строительство в сейсмических районах. Карта сейсмического районирования республики Саха (Якутия). Масштаб 1:2500000 (к СНиП II-7–81).
- РСН 65-87. Инженерные изыскания для строительства. Сейсмическое микрорайонирование. Технические требования к производству работ. Госстрой РСФСР. – М.: МосЦТИСИЗ Госстроя РСФСР, 1987. – 26 с.
- 13. К вопросу использования дробных значений величин сейсмической интенсивности и ускорений (на примере сейсмического микрорайонирования площадки, проектируемой Чири-Юртской ГЭС / В.Б. Заалишвили, Г. Етирмишли, Т. Маммадли, Д.А. Мельков, В.А. Шепелев // Вестник Академии наук Чеченской Республики. 2014. № 3 (24). С. 86–95.
- Mustafa Senkaya, Hakan Karsli. A semi-Automatic Approach to identify First Arrival Time: the cross-correlation Technique (CCT) // Earth Sci. Res. J. - 2014. - V. 18. - № 2. - P. 107-113.
- Wail Mousa, Abdullatif Abdulrahman Al-Shuhail. Method of first arrival picking of seismic refraction data. Patent № US2014 0219054 A1. No. US 13/758.945, publ. 7 Aug. 2014.
- 16. Сясько А.А., Кузнецова К.С. Выделение разрывных нарушений по комплексным геолого-геофизическим данным // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2–1. URL: http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=21190 (дата обращения: 20.04.2016).
- Алехин В.И. Разломы земной коры как зоны экологического риска // Эл. журнал «Проблемы экологии». – 2004. – № 1–2. – C. 35–41. URL: http://masters.dgtu.donetsk.ua/2006/ggeo/eretina/library/art2.htm (дата обращения: 20.04.2016).
- Третьяков Ф.Ф. Новые данные по тектоническому строению районов некоторых рудных полей Восточной Якутии // Отечественная геология. – 2009. – № 5. – С.101–106.
- Application of electrical resistivity imaging [ERI] to a tailings dam project for artisanal and small-scale mining in Zaruma-Portovelo, Ecuador / M. Zarroca, R. Linares, P.C. Velasquez-Lopez, C. Rogue, R. Rodriguez // Journal of Applied Geophysics. – V. 113. – P. 103–113.

- Методика составления геоструктурных схем (моделей) скальных массивов в основаниях гидросооружений: пособие к СНиП 2.02.02–85. – Ленинград: ВНИИГ, 1991. – 97 с.
- Grimm R.E. Characterization of ground ice using complex resistivity // Ice in the Solar System: Mars to Pluto and Icy Worlds in Between (GSA Planetary Geology Division; GSA Structural Geology and Tectonics Division; GSA Quaternary Geology and Geomorphology Division), 2014 GSA Annual meeting. Vancouver, British Columbia, October 19–22, 2014. Session 84. Paper 84–1. V. 227. URL: https://gsa.confex.com/gsa/2014AM/finalprogram/abstract\_248448.htm (дата обращения: 20.04.2016).
- Геофизические методы поисков и разведки / Л.М. Горбунова, В.П. Захаров, В.С. Музылев, Н.М. Онин. – Л.: Недра, 1982. – 304 с.
- 23. Сясько А.А., Федоров А.А., Качаев А.В. Выделение зон фильтрации подземных вод при сооружении гидротехнических объектов Нежданинского горно-обогатительного комбината (Республика Саха (Якутия)) // 21 century: fundamental science and technology VIII: Proceedings of the Conference. North Charleston, 16–17.06.2014. North Charleston, SC, USA: Create Space, 2016. V. 1. Р. 39–42.
- 24. Совместный анализ данных естественного поля и электротомографии для изучения Александровского городища (Калужская область) / В.А. Шевнин, А.А. Бобачев, С.В. Иванова, К.И. Баранчук // Х международная научно-практическая конференция и выставка «Инженерная геофизика – 2014». – М., 2014. – Т. 6. – С. 1–6.
- Решение основных задач районирования сейсмической и техногенной опасности в пределах криолитозоны / В.И. Джурик, С.П. Серебренников, А.Ф. Дреннов, Л.А. Усынин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2007. – Т. 17. – № 1. – С. 171–176.
- СНиП П-7-81. Строительные нормы и правила. Строительство в сейсмических районах. – М.: ФГУП ЦПП, 2007. – 44 с.
- Чуянов Г.Г. Хвостохранилища и очистка сточных вод. Екатеринбург: Изд. УГГГА, 1998. –246 с.
- 28. Рекомендации по проектированию сооружений хвостохранилищ в суровых климатических условиях / Всесоюзный научно-исследовательский институт водоснабжения, канализации, гидротехнических сооружений и инженерной гидрогеологии (ВОДГЕО) Госстроя СССР. – М.: Стройиздат, 1977. – 152 с.
- Mine tailings dams: characteristic, failure, environmental impacts and remediation / D. Kossoff, W.E. Dubbin, M. Alfredson, S.J. Edwards, M.G. Macklin, K.A. Hudson-Edwards // Applied Geochemistry. 2014. V. 51. P. 229-245.

Поступила 28.04.2016 г.

## Информация об авторах

Фёдоров А.А., ведущий инженер по наладке и испытаниям лаборатории физики мерзлых пород Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова.

*Сясько А.А.*, кандидат технических наук, доцент кафедры горного дела, ведущий научный сотрудник лаборатории физики мерзлых пород Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова.

UDC 551:553.3

# HIGHLIGHTING THE GEOLOGICAL HAZARDS OF INDUSTRIAL FACILITIES OF THE DEPOSIT «NEZHDANINSKOE»

## Andrey A. Fedorov<sup>1</sup>,

aan.fedorov@s-vfu.ru

## Andrey A. Syasko<sup>1</sup>,

aa.siasko@s-vfu.ru

<sup>1</sup> North-Eastern Federal University,

16, Kravchenko street, Neryungri, 678960, Russia.

**Relevance** of the research is caused by the need to highlight the geological hazards in planning the industrial facilities (gold beneficiation plant and tailings dam) of the deposit «Nezhdaninskoe».

**The aim** of the research is to carry out a complex of geophysical explorations for assessing the physical condition of the medium under study and to predict potentially dangerous areas to detect geological hazards.

**Research methods:** registration methods of microseisms and seismic impedance for seismic microzoning of area. Seismic hazard degree is calculated using instrumental and computational methods, a full set of features is received as required for planning the constructions. The dislocations with a break in continuity were determined using axial dipole sounding method and correlation refraction seismic. Via these methods the dislocations with a break in continuity were highlighted: wave propagation velocity tends to zero in the assumed zone of dislocations with a break in continuity and resistivity contours correlation is broken. The buried ices masses were determined using axial dipole sounding and self-potential methods and filtering zones – by self-potential method and axial dipole sounding. Filtering zones and buried ice masses were singled out; the buried ices effect on natural field parameters is noted: within the buried ice propagation intervals the values of natural field potential difference tend to minimum.

**Conclusion.** The authors have plotted the map of potential geological hazards and proposed the alternative types of tailings storage. The studies shown the impossibility of tailings impoundment construction taking into account the complex engineering and geologic region, geological hazards, high hydrodynamic risk, costly affairs for construction, fit-out and maintenance. As an alternative the tailings are proposed to store: in «dry state» at the testing ground without organization of tailings dam or in thickened «pasty state» preserving frozen state of the main mass of wastes and soils.

#### Key words:

Deposit «Nezhdaninskoe», seismic microzoning, method recording microseisms, method of seismic impedance, correlation refraction seismic, axial dipole sounding, self-potential method, dislocation with a break in continuity, filtering zones, buried ices, geological hazards, gold beneficiation plant, tailings dam.

#### REFERENCES

- Aleshin A.S. Seysmicheskoe mikrorayonirovanie osobo otvetstvennykh obektov [Seismic microzoning of vital objects]. Moscow, Svetoch Plyus Publ., 2010. 304 p.
- SNiP 22-01-95. Geofizika opasnykh prirodnykh vozdeystviy. Minstroy Rossii [Construction Norms & Regulations 22-01-95. Geophysics of dangerous weathering. Ministry of Construction, Housing and Utilities of the Russian Federation]. Moscow, GP TsPP, 1996. 9 p.
- Gamyanin G.N., Bortnikov N.S., Alpatov V.V. Nezhdaninskoe rudnoe mestorozhdenie – unikalnoe mestorozhdenie Severo-Vostoka Rossii [The ore field Nezhdaninskoe – the unique field of North-East Russia]. Moscow, GEOS Publ., 2001. 227 p.
- Imaev V.S., Imaeva L.P., Kozmin B.M. Seysmotektonika Yakutii [Seismotectonics of Yakutia]. Moscow, GEOS Publ., 2000. 227 p.
- Goryachev N.A., Pirajno F. Gold deposits and gold metallogeny of Far East Russia. Ore Geology Reviews, June 2014, vol. 59, pp. 123-151.
- Karta seysmicheskogo rayonirovaniya territorii Respubliki Sakha (Yakutiya). Masshtab 1:2500000 [Seismic zoning plan of Republic of Sakha (Yakutia). Scale 1:2500000]. Eds. V.S. Imaev, B.M. Kozmin, A.F. Petrov. Yakutsk, YakutAGP, 1996.
- SP 11-105-97. Inzhenerno-geologicheskie izyskaniya dlya stroitelstva. Chast II. Pravila proizvodstva rabot v rayonakh razvitiya opasnykh geologicheskikh i inzhenerno-geologicheskikh protsessov. Gosstroy Rossii [Code of practice 11-105-97. Engineering geological site investigations for construction. P. II. Works execu-

tion rules in the areas of development of dangerous geological and engineering-geological processes. The Russian Federation State Committee for Construction, Architectural and Housing Policy]. Moscow, PNIIIS Gosstroya Rossii, 2000. 49 p.

- Grib N.N., Syasko A.A., Kachaev A.V., Grib G.V. Seismic microzoning of the industrial platform of the mining-concentration plant. *Life Sci. J.*, 2014, no. 11 (12), pp. 615–619.
- Tatava T., Kubon P. Dynamic properties of tailing dam under mining induced seismic events. Proc. 9th Int. Conf. on Structural Dynamics, EURODYN 2014.
- RSN 60-86. Inzhenernye izyskaniya dlya stroitelstva. Seysmicheskoe mikrorayonirovanie: Normy proizvodstva: Normy proizvodstva rabot. Gosstroy RSFSR [Republican Construction Standards 60-86. Engineering site investigations for construction. Seismic microzoning: Work execution: Work execution standards. The Russian Soviet Federated Socialistic Republic State Committee for Construction, Architectural and Housing Policy]. Moscow, MosTsTISIZ Gosstroya RSFSR, 1986. 32 p.
- TSN 22-301-97. Stroitelstvo v seysmicheskikh rayonakh. Karta seysmicheskogo rayonirovaniya Respubliki Sakha (Yakutiya). Masshtab 1:2500000 (k SNiP II-7-81) [Regional construction norms 22-301-97. Construction in seismic zones. Seismic zoning plan of Republic of Sakha (Yakutia). Scale 1:2500000 (to Construction Norms & Regulations II-7-81)].
- 12. RSN 65-87. Inzhenernye izyskaniya dlya stroitelstva. Seysmicheskoe mikrorayonirovanie. Tekhnicheskie trebovaniya k proizvodstvu rabot. Gosstroy RSFSR [Republican Construction Stan-

dards 65–87. Engineering site investigations for construction. Seismic microzoning. Engineering requirements to work execution. The Russian Soviet Federated Socialistic Republic State Committee for Construction, Architectural and Housing Policy]. Moscow, MosTsTISIZ Gosstroya RSFSR, 1987. 26 p.

- Zaalishvili V.B., Etirmishli G., Mammadli T., Melkov D.A., Shepelev V.A. On the issue of using fractional values of the quantities of seismic intensity and accelerations (the case of seismic microzoning of the site projected by Chiri-Yurtskaya HEP). Bulletin of the Academy of Sciences of the Chechen Republic, 2014, no. 3 (24), pp. 86–95. In Rus.
- Mustafa Senkaya, Hakan Karsli. A semi-Automatic Approach to identify First Arrival Time: the cross-correlation Technique (CCT). *Earth Sci. Res. J.*, 2014, vol. 18, no. 2, pp. 107–113.
- Wail Mousa, Abdullatif Abdulrahman Al-Shuhail. Method of first arrival picking of seismic refraction data. Patent no. US2014 0219054 A1, no. US 13/758.945, publ. 7 Aug. 2014.
- Syasko A.A., Kuznetsova K.S. Isolation of faults on integrated geological and geophysical data. Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya, 2015, no. 2–1. Available at: http://www.scienceeducation.ru/ru/article/view? id=21190 (accessed 20 April 2016).
- Alekhin V.I. Razlomy zemnoy kory kak zony ekologicheskogo riska [Earthr break ups as ecological risk zone]. *Problemy ekologii*, no. 1-2, pp. 35-41. Available at: http://masters.dgtu.donetsk.ua/2006/ggeo/eretina/library/art2.htm (accessed 20 April 2016).
- Tretyakov F.F. Recent data on tectonic structure of the area of some ore fields in East Yakutia. *Otechestvennaya Geologiya*, 2009, no. 5, pp. 101–106. In Rus.
- Zarroca M., Linares R., Velasquez-Lopez P.C., Rogue C., Rodriguez R. Application of electrical resistivity imaging [ERI] to a tailings dam project for artisanal and small-scale mining in Zaruma-Portovelo, Ecuador. *Journal of Applied Geophysics*, 2015, vol. 113, pp. 103–113.
- Metodika sostavleniya geostrukturnykh skhem (modeley) skalnykh massivov v osnovaniyakh gidrosooruzheniy. Posobie k SNiP 2.02.02.85 [Method of geostructural schemes (models) of rock masses in foundations of hydraulic works. Guide to Construction Norms & Regulations 2.02.02.-85]. Leningrad, VNIIG Publ., 1991.97 p.
- Grimm R.E. Characterization of ground ice using complex resistivity. Ice in the Solar System: Mars to Pluto and Icy Worlds in Between (GSA Planetary Geology Division; GSA Structural Geology and Tectonics Division; GSA Quaternary Geology and Geomorphology Division). 2014 GSA Annual meeting. Vancouver, British Columbia, October 19–22, 2014. Session 84, paper 84–1, vol. 227. Available at: https://gsa.confex.com/gsa/2014AM/finalprogram/abstract 248448.htm (accessed 20 April 2016).

- Gorbunova L.M., Zakharov V.P., Muzylev V.S., Onin N.M. Geofizicheskie metody poiskov i razvedki [Geophysical prospecting]. Leningrad, Nedra Publ., 1982. 304 p.
- Syasko A.A., Fedorov A.A., Kachaev A.V. Vydelenie zon filtratsii podzemnykh vod pri sooruzhenii gidrotekhnicheskikh obektov Nezhdaninskogo gorno-obogatitelnogo kombinata (Respublika Sakha (Yakutiya)) [Zonation of suffosion at hydraulic engineering work of mining processing plant Nezhdaninskoe (Republic of Sakha (Yakutia))]. 21 century: Fundamental Science and Technology VIII: Proc. of the Conference. North Charleston, 16-17 June 2014. North Charleston, SC, USA, Create Space Publ., 2016. Vol. 1, pp. 39-42.
- 24. Shevnin V.A., Bobachev A.A., Ivanova S.V., Baranchuk K.I. Sovmestny analiz dannykh estestvennogo polya i elektrotomografii dlya izucheniya Aleksandrovskogo gorodishcha (Kaluzhskaya oblast) [The joint analysis of natural field and electrical tomography data for studying of the Aleksandrovskoe gorodishche (Kaluga region)]. X mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya i vystavka «Inzhenernaya geofizika» [Proc. 10<sup>th</sup> Int. Sci. and Prac. Conf. and Exhib. Engineering Geophysics – 2014]. Moscow, EAGE Publ., 2014. Vol. 6, pp. 1–6.
- 25. Dzhurik V.I., Serebrennikov S.P., Drennov A.F., Usynin L.A. Reshenie osnovnykh zadach rayonirovaniya seysmicheskoy i tekhnogennoy opasnosti v predelakh kriolitozony [Solution of the main tasks of seismic and technotronic hazard zoning within the cryolithozone]. Gorny informatsionno-analiticheskiy byulleten (nauchno-tekhnicheskiy zhurnal), 2007, vol. 17, no. 1, pp. 171–176.
- SNiP II-7-81. Stroitelstvo v seysmicheskikh rayonakh [Construction Norms & Regulations II-7-81. Construction in seismic areas]. Moscow, FGUP TsPP, 2007. 44 p.
- Chuyanov G.G. Khvostokhranilishcha i ochistka stochnykh vod [Tailings dam and sewage water treatment]. Ekaterinburg, UGG-GA Publ., 1998. 246 p.
- 28. Vsesoyuzny nauchno issledovatelskiy institut vodosnabzheniya, kanalizatsii, gidrotekhnicheskikh sooruzheniy i inzhenernoy gidrogeologii (VODGEO) Gosstroya SSSR. Rekomendatsii po proektirovaniyu sooruzheniy khvostokhranilishch v surovykh klimaticheskikh usloviyakh [Union Scientific Research Institute of the water supply, sewage, waterworks and engineering hydrogeology (VODGEO) of the USSR State Committee for Construction, Architectural and Housing Policy. Recommendations for design of tailings dams in rough environments]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1977. 152 p.
- Kossoff D., Dubbin W.E., Alfredson M., Edwards S.J., Macklin M.G., Hudson-Edwards K.A. Mine tailings dams: characteristic, failure, environmental impacts and remediation. *Applied Geochemistry*, 2014, vol. 51, pp. 229-245.

Received: 28 April 2016.

## Information about the authors

Andrey A. Fedorov, leading engineer, North-Eastern Federal University.

Andrey A. Syasko, Cand. Sc., associate professor, leading researcher, North-Eastern Federal University.

УДК 552.3:550.4:550.42:550.93

# ПЕТРОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И РУДОНОСНОСТЬ АНОРОГЕННЫХ ГРАНИТОИДОВ ШИБЕЛИКСКОГО КОМПЛЕКСА ГОРНОГО АЛТАЯ

# Гусев Анатолий Иванович,

anzerg@mail.ru

Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет им. В.М. Шукшина, Россия, 659333, г. Бийск, ул. Советская, 11.

**Актуальность** проведенных исследований определяется необходимостью изучения петрологии, геохимии и оруденения анорогенных гранитоидов шибеликского комплекса Горного Алтая, который представлен сильно фракционированными разностями. С ними пространственно и парагенетически связаны различные типы оруденения Zr, Nb, Ta и TR.

**Цель исследования:** изучить петрологические, геохимические особенности пород, акцессорного циркона и оруденения Шибеликского ареала с использованием экспериментальных диаграмм, позволяющих выявлять генетические проблемы и физикохимические особенности магматогенного и гидротермального цирконов.

**Методы** исследований включали изучение зональных и незональных кристаллов сфена и апатита с применением лазерно-абляционного анализа методом индуктивно-связанной плазмы на спектрометре «ОРТІМА-4300» с высокой чувствительностью определения элементов в Лаборатории Объединённого института геологии и геофизики Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск). Определение элементов-примесей в цирконах выполнено методом LA-ICP-MS (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и с лазерной абляцией) на масс-спектрометре ELEMENT 2 (фирма Thermo Finnigan Mat) с лазерной приставкой UP-2B, Nd: YAG (фирма New Wave Research) в ИГМ СО РАН (г. Новосибирск).

**Результаты**. В статье приведены данные по геохимии и петрологии щелочных гранитоидов, магматического и гидротермального циркона шибеликского комплекса Горного Алтая. На основе представительных анализов пород и акцессорного циркона расшифровываются особенности генерации гранитоидов, их рудоносности и типизации. Гранитоиды отнесены к агпаитовым сильно фракционированным разностям. В них и в цирконе проявлен тетрадный эффект фракционирования (ТЭФ) РЗЭ М-типа, обусловленный высокой насыщенностью фтор-обогащёнными флюидами. Увеличение значений ТЭФ РЗЭ коррелируется с возрастанием кислотности среды. Выявляется экстремальная некогерентность отношений элементов к хондриту и несоответствие поведения заряд-радиусным характеристикам. Магматогенный циркон характеризуется призматической и пирамидальной формой кристаллов и высокими концентрациями Hf, Y, Sc и тяжёлых РЗЭ. Гидротермальный циркон имеет более высокие концентрации Nb, Ta и суммы TR.

## Ключевые слова:

Геохимия, петрология, щелочные агпаитовые граниты, рибекит, циркон, тетрадный эффект фракционирования РЗЭ, некогерентность поведения элементов заряд-радиусным характеристикам.

## Введение

Щелочные гранитоиды имеют важное металлогеническое значение и являются показателями определённых геодинамических обстановок формирования [1]. Шибеликские рибекитовые граниты образуют кучный кластер массивов в пределах рифтогенного прогиба Горного Алтая, в пространственной связи с которыми связано цирконий-редкоземельное оруденение и комплексные аномалии Zr, TR и других металлов. В последнее время наряду с изучением общего состава пород для выяснения петрогенезиса используют редкоземельные элементы, Zr, Nb, Y, Be, Th, U и другие несовместимые элементы [2-4], а также состав акцессорных минералов, позволяющих расшифровать многие стороны образования горных пород и выяснить их потенциальную перспективность на различные типы оруденения [5, 6]. В нашем исследовании мы обратили внимание на магматогенный и гидротермальный циркон в парагенетической связи с щелочными гранитоидами Шибеликского ареала. Установлено, что генетическая связь между магматогенным и гидротермальным цирконом может обеспечить эволюцию магматогенных флюидов и гидротермальных процессов в формировании редкометалльных месторождений [7, 8]. Актуальность изучения этих гранитоидов не вызывает сомнений и определяется их главной рудогенерирующей ролью в формировании редкоземельного оруденения и циркония [9–11].

## Результаты исследований

Шибеликский щелочно-гранитовый гипабиссальный комплекс объединяет небольшие интрузивные тела щелочных гранитоидов позднедевонского возраста, развитых в центральной части Горного Алтая, и включает петротипический Шибеликский, а также Куладинский и Шашикманский массивы. Все три массива локализованы в Куратинском прогибе, где прорывают отложения позднедевонской бичиктубомской и среднедевонской куратинской свит и контролируются Каирлык-Семинским сдвигом. В морфологическом отношении интрузивы представляют собой штокообразные тела с крутыми до субвертикальных (до 80°...85°) контактами. Ширина контактовых ореолов не превышает десятков метров и наиболее значительна у Шибеликского интрузива: здесь вмещающие осадочные (глинистые сланцы) и вулканогенные (риолитоиды) породы бичиктубомской свиты неравномерно ороговикованы, в непосредственном контакте с гранитами местами превращены в кварц-биотит-альбитовые роговики.

В составе комплекса выделялись две интрузивные фазы с дополнительной дайковой серией: первая фаза – эгирин-рибекитовые граниты; вторая – рибекитовые лейкограниты; дайки эгирин-рибекитовых гранит-порфиров и микрогранитов. Породы комплекса во всех массивах петрографически однотипны и представлены в основном мелкои среднезернистыми обычно порфировидными гранитами с массивной, реже такситовой текстурой. Нередко отмечаются микропегматитовые и миароловые разновидности. Переходы между разными текстурными и структурными типами постепенные. Внешне породы имеют синевато-, розовато- и желтовато-серую окраску, меняющуюся в зависимости от соотношения темноцветных и салических минералов. Под микроскопом устанавливаются гранитовая, гранофировая структуры. Минеральный состав: главные - кварц, калишпат-микропертит, кислый плагиоклаз и рибекит; акцессорные – апатит, циркон, сфен, гранат, эпидот, ксенотим, монацит, ярозит, пирит, турмалин, шеелит, рутил, анатаз, магнетит, ильменит, флюорит, ортит.

Магматогенные цирконы в эгирин-рибекитовых гранитах плоские, изометричные, часто лепешковидные, около 40 % - субидиоморфные, близкие пирамидальным и призматическим формам, отвечающими по морфологии высокотемпературным цирконам щелочных магм [12, 13]. Цвет белый, прозрачный, желтоватый, розоватый до красно-бурого и коричневого. В отдельных зёрнах проявлена типичная осцилляционная зональность, характерная для магматогенных цирконов. Содержания главных минералов варьируют в широких пределах. В порфировидных разновидностях они развиты как во вкрапленниках (размером до 0,5-1,0 см), так и в основной массе. В целом чаще преобладает микропертит (до 60 %), в подчиненных количествах представлены кварц (до 30...35 %), плагиоклаз (до 20 %), рибекит (до 20 %). Рибекит проявлен в виде скелетных обособлений (порфировидные выделения) и длиннопризматических и игольчатых кристаллов (основная масса), часто образуя шлировидные скопления. По своим оптическим свойствам (резкий плеохроизм от черно-синего по Np' до буровато-зеленовато-желтоватого по Ng'; преломление по *Np*=1,687...1,690, по *Ng*=1,697...1,700) и химическому составу (SiO $_2$  – 46,37 %, TiO $_2$  – 1,50 %,  $Al_2O_3$  – 1,90 %,  $Fe_2O_3$  – 20,04 %, FeO – 17,89 %, MnO - 0,99 %, MgO - 0,14 %, CaO - 2,88 %,  $Na_{2}O - 5.32$  %,  $K_{2}O - 0.53$  %,  $H_{2}O - 1.73$  %, F -0,56 %) амфибол отнесен к ряду арфведсонит-рибекит. Пересчёт на структурную формулу химического состава амфибола показал, что по величине катионной группы (X=2,01...2,1) он близок к рибекиту (для рибекита X=2, а для арфведсонита X=3). Лейкограниты отличаются преобладанием кварца и микроклин-пертита, отсутствием темноцветного минерала или присутствием редких выделений рибекита. По этим характеристикам они приближаются по составу к субсольвусным микрогранитам.

По содержаниям кремнезема породы первых двух массивов отвечают гранитам (SiO<sub>2</sub>=71,6...72,6 %), а Шашикманского – лейкогранитам (SiO<sub>2</sub>=75,3 %). Сумма щелочей в целом невысокая (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O=7,5...8,3 %), но при низких содержаниях глинозема (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=9,95...10,90 %) коэффициент агпаитности близок или превышает единицу (К<sub>атп</sub>=0,96...1,12). По соотношению SiO<sub>2</sub> -(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) составы шибеликских гранитов относятся к нормальным по щелочности породам, тяготея к границе с областью умеренно-щелочных производных. По соотношению щелочей (Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O=0,8...1,1) граниты относятся к калиево-натриевым, а по уровню глиноземистости (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=9,95...10,90; индекс Шенда < 1) – к щелочным и переходным к метаглиноземистым. Для пород комплекса характерны высокие величины  ${\rm FeO}_{\rm ofm}/({\rm FeO}_{\rm ofm}+{\rm MgO}){=}0,9...1,0$  и Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O-CaO=6,8...8,1, что соответствует железистым щелочным типам гранитоидов анорогенного типа. В них повышены концентрации галлия, что также свойственно анорогенным гранитоидам.

В горном Алтае анорогенный гранитоиды выделялись ранее Н.Н. Амшинским, В.А. Домаренко, Л.П. Рихвановым, А.Г. Владимировым и другими. Породы шибеликского комплекса в открытой печати характеризуются нами впервые. Возраст шибеликского комплекса, согласно обновленной серийной легенде, определяется как поздний карбон – ранняя пермь и основывается на радиологической датировке (301 млн лет) по цирконам (SHRIMP-II, Лаборатория ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) из гранитов Шибеликского массива.

На канонических диаграммах породы шибеликского комплекса попадают в поля пералюминиевых и железистых разностей (рис. 1).

В редкоэлементном составе шибеликских гранитов устанавливаются повышенные концентрации HFS-элементов, особенно Zr (1040...1740 г/т), Нf (25...43 г/т), Nb (93...160 г/т), Y (121...147 г/т), Се (111...236 г/т), при относительно пониженных содержаниях LIL-элементов: Rb (82...160), Ва (17...68), Cs (<1), Sr (9...24). Резко выделяются глубокие Ва-, Sr-, P-, Ті-минимумы, что свойственно щелочным гранитоидам. В спектре редких земель при общем высоком уровне содержаний TR (279...606 г/т) и слабодифференцированном профиле (La<sub>N</sub>/Yb<sub>N</sub>=0,92...3,8) отмечается отчетливая отрицательная Eu-аномалия (Eu/Eu\* = 0,23...0,4), связанная, вероятно, с более ранним фракционированием плагиоклаза, учитывая обедненность пород Sr и Ba. Из других геохимических особенностей можно отметить весьма низкие концентрации фосфора ( $P_2O_5 < 0,1 \%$ ) и относительную обогащенность хромом (в основном 51...64 г/т), тяжёлыми редкими землями (Yb, Er).


Рис. 1. Классификационные диаграммы: а) Al₂O<sub>3</sub>/(N₂O+K₂O)−Al₂O<sub>3</sub>/(N₂O+K₂O+CaO) по [14]; б) SiO₂−Fe₂O<sub>3</sub>+(Fe₂O₃+MgO) по [15] для пород шибеликского комплекса. Породы комплекса: 1 – эгирин-рибекитовые граниты; 2 – рибекитовые лейкограниты

**Fig. 1.** Classification plots: a)  $Al_2O_3/(N_2O+K_2O)-Al_2O_3/(N_2O+K_2O+CaO)$  after [14]; b)  $SiO_2-Fe_2O_3/(Fe_2O_3+MgO)$  after [15] for rocks of Shibelikskii complex. Rocks of the complex: 1 are the aegirine-riebeckite granites; 2 are the riebeckite leucogranites

В целом по петрогеохимическим показателям граниты шибеликского комплекса сопоставляются с типичными щелочными гранитоидами А-типа (гиперсольвусным и транссольвусным) и могут быть отнесены к агпаитовым редкометалльным гранитам или проявлениям щелочно-гранитовой формации. На дискриминационных диаграммах составы шибеликских гранитов размещаются в полях внутриплитных гранитоидов, что позволяет связывать формирование комплекса с рифтогенной обстановкой. Вместе с тем по соотношениям Y-Nb-Ce и Y-Nb-Ga породы тяготеют к анорогенным гранитам A<sub>1</sub> и A<sub>2</sub> (рис. 2).

В краевых частях Кулудинского и Шибеликского массивов отмечены фельдшпатоиды с прожилками кварца и вкрапленностью флюорита, циркона, монацита, ксеотима, синхизита и колумбита. В отличие от магматогенного циркона, гидротермальный имеет дипирамидальный облик, как правило, эвгедральный с хорошо развитыми гранями {111}, близкими к синтетическим кристаллам и гидротермальным цирконам [18, 19]. Концентрации элементов в метасоматитах составляют (%): циркония – от 0,1 до 1,4, гафния – от 0,05 до 0,3, ниобия – от 0,05 до 0,4, тантала – от 0,01 до 0,2, сумма TR – от 0,2 до 0,6 %, Sc – от 20 до 125 г/т. Оценены прогнозные ресурсы редких металлов для Шибеликского рудного узла в объёме (тыс. тонн):  $\Sigma TR_2O_3 - 2647$ ,  $ZrO_2 - 6435$ ,  $HfO_2 - 269$ ,  $Nb_2O_5 - 5493$ ,  $Ta_2O_5 - 1876$ .



**Рис. 2.** Диаграммы Y–Nb–Ce и Y–Nb–Ga по [16, 17] для гранитоидов Шибеликского ареала. Поля гранитоидов по [16, 17]: A<sub>1</sub> – анорогенные гранитоиды A<sub>1</sub>-типа мантийных горячих точек и плюмов; A<sub>2</sub> – анорогенные гранитоиды A<sub>2</sub>-типа постколлизионных обстановок. Условные обозначения – те же, что на рис. 1



Таблица 1.	Представительные анализы пород шибеликского
	комплекса (оксиды в %, элементы в г/т)

Table 1.	Representative analysis of rocks of Shibelikskii com-
	plex (oxides are in wt. %, elements are in $g/t$ )

components	74 4	74.0	74 7	74.0	70.4	747	75.0	
SIO <sub>2</sub>	/1,4	/1,6	/1,7	/1,8	/2,1	/4,7	/5,3	/5,5
TiO <sub>2</sub>	0,5	0,47	0,48	0,49	0,45	0,21	0,2	0,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,7	10,4	10,9	10,1	10,1	10,7	10,6	10,2
$Fe_2O_3$	4,33	5,6	3,65	4,9	4,86	2,26	2,25	2,21
FeO	2,86	2,4	3,24	2,7	3,02	2,18	2,18	2,10
MnO	0,14	0,07	0,12	0,06	0,07	0,09	0,082	0,08
MgO	0,85	0,34	0,76	0,42	0,45	0,27	0,28	0,25
CaO	0,73	0,46	0,64	0,44	0,46	0,42	0,43	0,42
Na <sub>2</sub> O	3,9	3,44	4,1	3,9	4,01	3,86	3,81	3,83
K <sub>2</sub> O	3,61	4,12	3,7	4,4	4,32	4,05	4,07	4,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,02	0,02	0,05	0,06	0,02	0,025	0,02
ппп	0,55	0,6	0,29	0,45	0,1	0,21	0,25	0,2
Σ	100	99,9	99,9	100	100	99,9	99,7	99,8
V	6,4	6,31	7,59	4,55	5,1	5,5	5,46	5,4
Cr	54,3	53,3	63,9	55,0	55,3	51,6	53,3	51,2
Со	6,1	6,66	6,28	6,6	6,4	4,2	4,01	4,0
Ni	12,3	15,1	21,7	6,9	7,3	8,0	8,99	8,04
Rb	82,3	116	92,8	140	140	155	160	150
Sr	21,3	19,2	21	8,9	9	15,7	16,3	15,1
Zr	1055	1557	1040	1713	1675	1608	1580	1595
Nb	110	121	103	124	123	97,8	93,5	96,3
Y	131	130	126	142	145	127	121	124
Ga	30,5	31,4	33,6	32,9	31,8	29,7	30,1	29,6
Cs	0,75	0,68	0,99	0,9	0,9	0,5	0,6	0,5
Ba	67,3	19,5	45,7	21,8	22,1	50,9	51,5	50,3
La	89,3	29,9	85,6	24,9	25,3	54	51	52
Ce	200,3	110	189	180	184	143	137	139
Pr	22,2	9,6	20,8	6,8	8,9	20,3	16,5	18,3
Nd	91,4	42,5	81,8	26,6	27,9	74,1	72,9	71,3
Sm	21,4	11,9	16,6	6,8	7,8	19,4	18,5	17,4
Eu	1,65	1,1	1,35	0,63	0,66	1,3	1,45	1,4
Gd	19,1	13,1	17,8	9,3	9,7	17,6	17,9	17,1
Tb	3,5	2,7	3,11	2,6	2,7	3,4	3,4	3,3
Dy	22,2	19,1	20,1	19,7	19,1	23	23	22
Но	5,3	5,1	4,84	5,3	6,3	5,6	5,58	5,5
Er	14,1	14,0	13,5	15,1	15,4	15,0	15,3	15,1
Tm	2,1	2,3	1,95	2,6	2,6	2,4	2,55	2,5
Yb	16,3	17,1	15	16,8	18,2	18,8	19,8	18,4
Lu	2,2	2,3	2,16	2,45	2,5	2,6	2,69	2,6
Ht	26,9	35,8	25,6	40,2	42,3	43,0	43,1	43,2
la	6,4	8,3	6,24	8,5	8,7	/,3	/,31	7,32
Pb T	14,1	20	13,2	22	22,4	22,2	23,9	22,4
l Ih	19,7	22,4	19	24,8	24,9	25,1	24,8	25,5
U	5,9	6,5	5,31	4,9	5,3	6,7	6,65	6,6
Sc	0,5	0,35	0,44	0,1	0,1	0,9	0,92	0,9
Li	32,1	24,5	14,3	16,7	7,1	41,8	40,5	41,3
K <sub>arn</sub> /K <sub>agp</sub>	0,96	0,96	0,99	1,11	1,12	1,02	1,01	1,05
(La∕Yb) <sub>N</sub>	3,6	1,15	3,8	0,98	0,92	1,9	1,7	1,87
Eu/Eu*	0,4	0,27	0,24	0,24	0,23	0,31	0,24	0,25

Примечание. Содержания элементов нормализованы по хондриту [20]. Породы шибеликского комплекса: 1–5 – граниты эгирин-рибекитовые, 6–8 – лейкограниты рибекитовые.

Note. Contents of elements are normalized by chondrite [20]. The rocks of Shibelikskii complex: 1–5 are the aegirine-riebeckite granites; 6–8 are the riebeckite leucogranites.

В некоторых породах комплекса проявлен тетрадный эффект фракционирования (ТЭФ) РЗЭ М-типа от 1,13 до 1,58 (значимые величины превышают 1,1). Следует отметить, что отношения элементов, приведенных в табл. 2, имеют различные отклонения от хондритовых. Отношения У/Но, La/Ta, La/Nb, Sr/Eu, Eu/Eu\* значительно ниже хондритовых величин, а отношения Zr/Hf очень близки к хондритовым или превышают их. Это свидетельствует о значительной трансформации элементов в гранитоидах комплекса. Обращает на себя внимание негативная корреляция нормированных отношений (La/Yb)<sub>N</sub> и высоких величин тетрадного эффекта фракционирования М-типа. Последний проявлен чаще всего в высоко эволюционированных гранитных расплавах в связи с высокой насыщенностью магматогенных флюидов фтором и другими летучими компонентами [21].

Таблица 2. Величины тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ и отношения некоторых элементов в гранитоидах шибеликского комплекса

 
 Table 2.
 Quantities of tetrad effect of REE fractionation and ratios of some elements in granitoids of Shibelikskii complex

Отношения элементов и величины ТЭФ Ratio of elements and TEF value									Отношения в хондритах Ratio in chondrites
Zr/Hf	39,2	43,5	40,6	42,6	39,6	37,4	36,6	36,9	36,0
Y/Ho	24,7	25,5	26,0	26,8	23,0	22,7	21,7	22,5	29,0
La/Nb	0,81	0,25	0,83	0,2	0,21	0,55	0,54	0,54	17,2
La/Ta	13,9	3,6	13,7	2,9	2,9	7,4	7,0	7,1	16,8
Sr/Eu	12,9	17,4	15,6	14,1	13,6	12,1	11,2	10.8	100,5
Eu/Eu*	0,25	0,27	0,24	0,24	0,23	0,21	0,2	0,25	1,0
TE <sub>1,3</sub>	0,99	1,13	1,0	1,52	1,58	1,09	1,04	1,07	-

Примечание. ТЕ<sub>13</sub> – тетрадный эффект фракционирования РЗЭ как среднее между первой и третьей тетрадами по [22]. Eu\*=(Sm<sub>N</sub>+Gd<sub>N</sub>)/2. Породы шибеликского комплекса: 1−5 – граниты эгирин-рибекитовые, 6−8 – лейкограниты рибекитовые.

Note.  $TE_{1,3}$  is the tetrad effect of REE fractionation as a mean of the first and third terads after [22].  $Eu^*=(Sm_N+Gd_N)/2$ . The rocks of Shibelikskii complex: 1–5 are the aegirine-riebeckite granites; 6–8 are the riebeckite leucogranites.

На диаграмме Zr/Hf – TE<sub>1,3</sub> фигуративные точки составов пород показывают слабое увеличение отношений Zr/Hf с увеличением тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ М-типа, свидетельствуя о значительной роли флюидного режима и летучих компонентов в рудоносности гранитоидов (главного циркониевого оруденения) (рис. 3).

Парагенетически с гранитоидами связан предполагаемый геолого-промышленный тип оруденения – цирконий-ниобий-иттриевоземельных щелочных гранитов. Оруденение приурочено к краевым частям массивов и связано с проявлением фельдшпатолитов. Оруденение выявляется по литогеохимическому опробованию, минералы-носители РЗЭ (бастнезит, паризит, синхизит, монацит,



**Рис. 3.** Диаграмма Zr/Hf и  $TE_{1,3}$  для пород шибеликского комплекса. Остальные условные обозначения – те же, что на рис. 1 **Fig. 3.** Plot of ratio of Zr/Hf and  $TE_{1,3}$  for rocks of Shibelikskii complex. The legend is the same as in Fig. 1

ортит, ксенотим) установлены при минералогическом изучении проб-протолочек. Главный околорудный поисковый признак - метасоматический. Он заключается в локализации руд в калишпатизированных, биотитизированных породах с наложенным рибекитом (щелочной автометасоматоз). Прямыми поисковыми признаками являются присутствие проявлений и пунктов минерализации редкоземельных элементов и циркония. Косвенные поисковые признаки: широкое развитие метасоматической проработки пород (рибекитизация, калишпатизация, биотитизация); потоки рассеяния рудных элементов (Zr, Y, Yb) и элементовспутников (Sn, Be), что сближает их с альбитизированными и грейзенизированными гранитами (апогранитами) по [23]. На рудопроявлениях среди метасоматитов установлены циркон, тантало-ниобаты, синхизит, монацит, ортит, ксенотим, редко - бастнезит, паризит. Концентрации рудных компонентов составляют (г/т): циркония -1450-1980, ниобия - 100-150, ΣTR - 650-1250, Au – 0,4–0,8. На основе комплекса признаков выделен прогнозируемый Шибеликский рудный узел, для которого по аналогии с Улуг-Танзекским рудным узлом (Тува) оценены прогнозные ресурсы:  $\Sigma TR_2O_3 - 60$  тыс. т,  $ZrO_2 - 350$  тыс. т.

Приведенные данные показывают, что гранитоиды шибеликского комплекса характеризуются ярко выраженной радиогеохимической специализацией (табл. 1). Это подтверждается повышенными содержаниями в породах тория и отношениями Th/U. Особенно высокие указанные значения фиксируются в цирконах. Такие показатели указывают на возможное обнаружение и уранового оруденения в пространственной и парагенетической связи с гранитоидами шибеликского комплекса. Сопоставление проявления аналогичных по составу щелочных гранитоидов других регионов, согласно сводке по [24], не противоречит такому заключению.

#### Интерпретация результатов

Рибекитовые граниты с пертитовым щелочным полевым шпатом Шибеликского массива яв-

ляются гиперсольвусными моношпатовыми гранитами, а в заключительных фазах Шашикманского массива, представленных существенно лейкогранитами слабо умеренно-щелочными, не содержат щелочных темноцветных минералов. В ходе эволюции магматизма Шибеликского ареала химизм пород менялся существенно, что, вероятно, связано с процессами фракционирования минералов в глубинном очаге. Для проверки последнего тезиса построены диаграммы, позволяющие наглядно представить ход процесса кристаллизационной дифференциации путём фракционирования (рис. 4). На указанных диаграммах прослеживаются тренды фракционирования минералов при ведущей роли щелочного полевого шпата. При этом характер тренда фракционирования минералов и элементов пород Шибеликского ареала почти параллелен тренду щелочного полевого шпата и тренду фракционирования, отмеченному в аналогичных рибекитовых гранитах комплекса Мумбула (Австралия) позднедевонского возраста [16, 17]. Следовательно, генезис гранитоидов Шибеликского ареала связан с процессами фракционирования щелочных полевых шпатов в глубинном очаге.

Вероятно, сильное фракционирование минералов приводило к значительным изменениям в соотношениях химических элементов, что отразилось на соотношениях в породах таких элементов, как Y, Nb, Ce, Ga. На рис. 2 видно, что самые фракционированные разности – лейкограниты Шашикманского массива – попадают в другое поле по геодинамической обстановке формирования (А<sub>2</sub>-тип гранитов).

Характер фракционирования различных минералов просматиривается на экспериментальной диаграмме по [26]. На диаграмме составы пород распадаются на 2 кластера фигуративных точек. Составы эгирин-рибекитовых гранитов отвечают небольшой степени частичного плавления (3...5%) и фракционирования главных породообразующих минералов без циркона. Лейкограниты выстраиваются параллельно тренду фракционирования циркона (рис. 5).



- Рис. 4. Тренды фракционирования минералов в расплавах для гранитоидов шибеликского комплекса: а в координатах Ва/La−Y/Nb; б – в координатах Ва (г/т) –Eu/Eu\* по Дж. Эби [16, 17]. Тренды фракционирования приведены согласно коэффициентам разделения в расплавах по [23]: Срх – клинопироксена, АF – щелочного полевого шпата, PI – плагиоклаза. Поля составов: IAB – островодужные базальты; VAG – гранитоиды вулканических дуг; OIB – базальты океанических островов; MORB – базальты океанического дна. Тренды фракционирования: Ми – анорогенных гранитоидов комплекса Мүмбүла (Австралия); Sc – гранитоидов Шибеликского ареала
- **Fig. 4.** Trends of minerals fractionation in melts for Shibelikskii complex: a in coordinates Ba/La-Y/Nb; b in coordinates  $Ba (g/t)-Eu/Eu^*$  after [16, 17]. Trends of fractionation are given according to the partition coefficients in melts after [23]: Cpx clinopyroxene, AF alkali feldspar, Pl plagioclase. Fields of compositions: IAB island arc basalts; VAG granitoids of volcanic arcs; OIB oceanic island basalts; MORB basalts of ocean floor. Trends of fractionation: Mu anorogenic granitoids of the Mumbula complex (Australia); Sh granitoids of Shibelikskii areal. The legend is the same as in Fig. 1



- **Рис. 5.** Диаграмма молекулярных отношений (4[Ca+Na]+0,5[Fe+Mg])/Zr-(Si+Al)/Zr по Т. Брэдшоу [26] для интрузивных пород Шибеликского ареала. Породы Шибеликского ареала: 1 эгирин-рибекитовые граниты; 2 лейкограниты; 3 эволюционные тренды фракционирования минералов; 4 тренд увеличения степени частичного плавления; 5 критическая линия раздела фракционирования главных минералов и циркона (при 68 % SiO<sub>2</sub>); 6 частные эволюционные тренды интрузивных пород Шибеликского ареала; 7 тренды смешения расплавов
- **Fig. 5.** Plot of molecular ratio (4[Ca+Na]+0,5[Fe+Mg])/Zr-(Si+Al)/Zr after [26] for intrusive rocks of Shibelikskii areal. The rocks of Shibelikskii areal: 1 are the aegirine-riebeckite granites; 2 are the riebeckite leucogranites; 3 are the evolution trends of minerals fractionation; 4 is the trend of increasing the degree of partial melting; 5 is the critical line of division of fractionation of the main minerals and zircon (for 68 % SiO<sub>2</sub>); 6 are the particular evolution trends of intrusive rocks of Shibelikskii areal; 7 are the trends of melts mixing. The legend is the same as in Fig. 1



Рис. 6. Диаграммы соотношений Y/Ho−Zr/Hf по [28] и Zr/Hf−SiO₂ по [29, 30] для пород шибеликского комплекса. Серым фоном на рисунках а и б показано поле HARAC (CHArge-and-Radius-Controlled) по [28]. На рис. б дугообразная линия со стрелками – кривая фракционирования расплавов редкометтальных гранитов и поля металлогенической специализации по [29, 30]; поле апогранитных цирконий-редкоземельных месторождений выделено автором по агпаитовым гранитоидам Центрально-Азиатского орогенного пояса. Остальные условные обозначения – те же, что на рис. 1

Fig 6. Plots of ratios Y/Ho-Zr/Hf after [28] and Zr/Hf-SiO₂ after [29, 30] for rocks of Shibelikskii complex. The gray background shows the field HARAC (CHArge-and-Radius-Controlled) after [28]. In fig. b the arcuate line with arrows indicates the curve of fractionation of rare metal granitoids melts and the fields of metallogenic specialization after [29, 30]; the field of apogranitic zirconium-rare earth elements deposits is detached by the author by the agpaitic granitoids of Central-Asian orogenic belt. The legend is the same as in Fig. 1

Известно, что отношение циркония к гафнию является чувствительным индикатором фракционирования элементов в гранитоидах и что увеличение отношений Zr/Hf происходит с увеличением кремнекислотности среды согласно рядам кислотности-щёлочности в водных и водно-сероводородных флюидах при стандартных условиях по [27]. Следовательно, увеличение величины тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ М-типа в породах позитивно коррелируется с увеличением кислотности среды.

По соотношениям  $Zr/Hf-SiO_2$  породы шибеликского комплекса локализуются вблизи кривой фракционирования элементов в гранитоидах и располагаются в поле, характерном для апогранитных цирконий-редкоземельных месторождений (рис. 6,  $\delta$ ).

Соотношение Y/Ho-Zr/Hf показывает, что все анализы демонстрируют поведение типа Non-HA-RAC (CHArge – and – Radius-Controlled) [28], когда элементы с одинаковым ионным радиусом и зарядом (пары Y-Ho и Zr-Hf) экстремально не когерентны и не остаются вблизи хондритовых отношений.

Известно, что CHARAC-поведение относится к элементам со сходными и близкими зарядами и радиусами, которые определяют когерентное поведение и имеют постоянные хондритовые отношения и сглаженные хондрит-нормализованные модели редкоземельных элементов относительно ионного радиуса и атомного числа [28]. Non-CHARAC-поведение элементов встречается, главным образом, в высокоэволюционированных магматических системах, которые обогащены H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и летучими компонентами, такими как Li, B, F и/или Cl, в течение перехода от силикатного расплава к водным флюидам или от магматической к гидротермальной системам [31]. Non-CHARAC-поведение химических элементов часто сопровождается лантанидным тетрадным эффектом фракционирования РЗЭ, результируясь в кривых сегментированных моделей РЗЭ одновременно в породах и слагающих их минералах. Обе эти особенности отражаются и в цирконе из высокодифференцированных гранитных магм, которые испытывают интенсивные гидротермальные взаимодействия или дейтерические (автопневматолитические) изменения [1, 32, 33]. Они проявляются в высокоэволюционированных лейкогранитах, пегматитах и редкометалльных минерализованных гранитах [34-38].

Фигуративные точки составов пород Шибеликского ареала выходят за пределы поля CHARAC и дают эволюционный тренд в сторону уменьшения Zr/Hf от ранних фаз к поздней, что подтверждает их происхождение из магматической системы с влиянием внешнего F-обогащённого водного флюида, который характеризовался высокой фторонасыщенностью и образованием фтор-комплексов (рис. 6, *a*). Такие гранитоиды следует относить к высокофракционированным.

Представительные химические анализы основного акцессорного минерала – магматогенного циркона – сведены в табл. 3.

Магматогенный циркон отличается высокими концентрациями Hf, Y, Sc и тяжёлых РЗЭ. Магматогенный циркон имеет интенсивную позитивную аномалию по церию и негативную – по европию. В нём проявлен также ТЭФ РЗЭ М-типа, но аномально высоких значений, варьирующих от 3,4 до 8. Известно, что циркон относится к группе минералов селективного концентратора суммы скандиевых TR (Er, Yb, Lu) [37], что и подтверждается нашими данными по акцессориям Шибеликской группы интрузивов.

Таблица 3.	Кимический состав магматогенных цирконов Ши-
	беликского массива (оксиды − в мас. %, элемен·
	-ы — в г\т)

**Table 3.** Chemical composition of magmatogen zircons of Shibelikskii massif (oxides are in wt. %, elements are in q/t)

SiO <sub>2</sub>	33,3	33,5	33,2	33,3	33,3	33,2	33,2	33,2	33,2	33,2
$P_2O_5$	0,035	0,032	0,033	0,061	0,035	0,029	0,038	0,034	0,028	0,06
Sc	98	99	88	85	101	98	93	91	97	86
Y	503	418	440	394	483	560	543	582	550	395
Nb	2,45	2,6	2,02	1,91	2,6	2,58	2,75	3,6	2,94	1,95
La	0,02	0,061	0,09	0,158	0,049	0,047	0,234	0,065	0,02	0,158
Ce	41	34	40	32	39	34	36,8	48,1	39	32
Pr	0,067	0,05	0,064	0,103	0,084	0,048	0,124	0,084	0,052	0,103
Nd	1,2	0,8	1,4	1,0	1,0	1,3	1,17	1,45	1,1	1,0
Sm	2,04	1,63	1,95	1,57	2,09	2,04	1,6	2,1	2,11	1,57
Eu	0,78	0,75	0,71	0,69	0,8	0,66	0,83	1,04	0,8	0,69
Gd	10,4	8,5	9,4	8,4	10,1	10,7	10,9	11,1	10,9	8,4
Tb	3,16	2,58	2,75	2,58	2,91	3,13	3,28	3,6	3,22	2,58
Dy	39,7	32	36,2	32,0	38,4	43,6	43,0	44,5	43,2	32,0
Но	15,6	12,4	13,8	12,4	14,6	17,3	17,0	17,4	16,8	12,4
Er	80,8	62,1	68,2	62,1	74,8	87,9	86,6	92.3	88,1	62,1
Tm	19,0	15,1	16,2	15,1	18,3	23,4	21,5	22,1	21,1	15,1
Yb	198	154	170	154	189	242	228	232	228	154
Lu	43,8	32,1	34,6	32,1	41,3	51,3	48,6	51	49,8	32,1
Hf	8450	9370	8710	9370	9040	9090	8512	9055	9250	9360
Ta	0,88	0,72	0,78	0,72	0,87	0,96	1,03	1,05	0,95	0,71
Pb	9,0	7,9	9,7	7,9	10,6	6,6	9,21	11,6	8,4	7,7
Th	192	176	225	176	241	162	190	237	193	175
U	313	316	315	316	398	300	350	369	360	315
Th/U	0,6	0,6	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5	0,6
TE <sub>1,3</sub>	8,0	4,6	3,6	3,7	6,5	4,1	3,4	5,1	7,3	3,7

Химический состав гидротермального циркона отражён в табл. 4.

Гидротермальный циркон отличается от магматогенного значительно меньшими концентрациями Sc, Y, но более высокими содержаниями Nb, Ta. В нём существенно большие концентрации суммы редких земель. В гидротермальных цирконах величины ТЭФ РЗЭ М-типа меньше, чем в магматогенных, варьирующие от 1,83 до 3. Следует отметить, что близкие результаты по составам магматогенных и гидротермальных цирконов получены для массива Берже в Китае [39].

Палеогеодинамическая обстановка формирования анорогенных гранитоидов шибеликского комплекса связана с внутриплитным этапом развития региона. Внутриплитный этап выделяется с момента затухания коллизионных процессов (предположительно от границы карбон – пермь) и охватывает интервал времени до квартера включительно. С ранней стадией данного этапа (поздний карбон – ранний триас) и связано формирование щелочно-гранитовой (шибеликский комплекс) формации. Предполагается, что этот магматический эпизод проходил под влиянием и, вероятно, с участием мантийных диапиров, рассматриваемых в настоящее время как проявление позднепалеозойско-раннемезозойского пика активности долгоживущих Таримского и Сибирского суперплюмов. Возрастная датировка гранитоидов (301 млн лет) ближе к функционированию Таримского плюма [40].

Таблица 4. Химический состав гидротермальных цирконов Шибеликского массива (оксиды – в мас. %, элементы – в г\т)

Table 4.	Chemical composition of hydrothermal zircons of
	Shibelikskii massif (oxides are in wt. %, elements are
	in $q/t$ )

SiO <sub>2</sub>	32,4	33,5	33,2	33,3	33,3	33,2	33,2	33,3	33,2
$P_2O_5$	0,031	0,03	0,032	0,051	0,033	0,028	0,036	0,031	0,027
Sc	58	59	48	55	71	58	53	61	57
Y	53	48	44	34	43	46	43	42	45
Nb	32,4	32,6	22,2	31,9	52,6	42,8	42,7	53,6	92,9
La	30,0	40,0	55,9	50,8	65,04	54,07	43,2	70,6	55,02
Ce	341	434	540	632	639	534	436,8	548,1	539
Pr	67	56	64	103	84	48	91	84	52
Nd	121,2	234,8	111,4	109,0	108,0	107,3	103,1	145	117
Sm	32,04	51,63	41,95	61,57	52,09	62,04	61,6	72,1	62,11
Eu	0,68	0,71	0,7	0,89	0,83	0,56	0,81	1,24	0,89
Gd	50,4	48,5	49,4	58,4	90,1	103,7	104,9	211,1	140,9
Tb	33,16	42,58	52,75	42,58	52,91	43,13	53,28	53,6	63,22
Dy	439,7	432	336,2	322,0	238,4	243,6	343,0	444,5	343,2
Но	115,6	212,4	213,8	212,4	214,6	217,3	127,0	317,4	216,8
Er	380,8	462,1	368,2	262,1	374,8	387,9	386,6	492.3	488,1
Tm	109,0	105,1	126,2	135,1	128,3	213,4	211,5	222,1	221,1
Yb	498	354	470	354	289	242	328	332	328
Lu	143,8	132,1	134,6	132,1	141,3	151,3	148,6	151	109,8
Hf	84	93	87	91	90	92	85	95	92
Ta	388	272	278	172	187	196	103	105	195
Pb	29,0	37,9	92,7	57,9	60,6	56,6	59,2	41,6	83,4
Th	192	176	225	176	241	162	190	237	193
U	413	416	415	365	385	306	354	349	363
Th/U	0,46	0,42	0,54	0,48	0,63	0,53	0,54	0,68	0,53
TE <sub>1,3</sub>	2,63	1,87	2,37	3,0	2,4	1,86	2,75	1,83	1,92

### Заключение

 Гранитоиды шибеликского комплекса относятся к агпаитовому типу сильно фракционированному, испытавшему приток флюидов, обогащённых фтором и другими летучими компонентами. По геохимическим признакам это анорогенные гранитоиды А<sub>2</sub>- и А<sub>1</sub>-типов. Они классифицируются пералюминиевым и железистым типом гранитоидов и могут быть отнесены к редкометалльно-редкоземельным гранитам с апогранитным цирконий-редкоземельным оруденением.

- Петрогенезис гранитоидов Шибеликского ареала связан на раннем этапе с небольшой степенью частичного плавления мантийного субстрата, последующим фракционированием главных породообразующих минералов, а на заключительной стадии при формировании лейкогранитов с фракционированием циркона.
- В породных типах комплекса проявлены ТЭФ РЗЭ М-типа и неподчинение заряд-радиус-контролируемого поведения химических элемен-

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ветрин В.Р. Длительность формирования и источники вещества гранитоидов Лицко-Арагубского комплекса, Кольский полуостров // Геохимия. 2014. № 1. С. 38–51.
- Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks / I.V. Veksler, A.M. Dorfman, M. Kamenetsky, P. Dulski, D.B. Dingwell // Geochim. Cosmochim. Acta. - 2005. - V. 69. - P. 2847-2860.
- Zircon solubility in alkaline aqueous fluids at upper crustal conditions / J.C. Ayers, L. Zhang, Y. Luo, T. Peters // Geochim. Cosmochim. Acta. - 2012. - V. 96. - P. 18-28.
- Andersen T., Friis H. The Transition from Agpaitic to Hyperagpaitic Magmatic Crystallization in the Ilímaussaq Alkaline Complex, South Greenland // J. Petrology. - 2015. - V. 56. -P. 1343-1364.
- Hoskin P.W.O. Trace element composition of the hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia // Geochim. Cosmochim. Acta. - 2005. - V. 69. -P. 637-648.
- Distinguishing magmatic zircon from hydrothermal zircon: a case study from the Gidginbing high-sulphidation Au-Ag-(Cu) deposit, SE Australia / B. Fu, T.P. Mernagh, N.T. Kita, A.I.S. Kemp, J.W. Valley // Chem. Geol. - 2009. - V. 259. -P. 131-142.
- Magmatic-to-hydrothermal crystallization in the W-Sn mineralized mole granite (NSW, Australia). P. II: evolving zircon and thorite trace element chemistry / T. Pettke, A. Audetat, U. Schaltegger, C.A. Heinrich // Chem. Geol. - 2005. - V. 220. -P. 191-213.
- Magmatic-to-hydrothermal crystallization in the W-Sn mineralized mole granite (NSW, Australia). P. I: crystallization of zircon and REE-phosphates over three million years – a geochemical and U-Pb geochronological study / U. Schaltegger, T. Pettke, A. Audetat, E. Reusser, C.A. Heinrich // Chem. Geol. – 2005. – V. 220. – P. 215–235.
- Гусев А.И, Гусев Н.И. Анорогенные гранитоиды: петрология, геохимия, флюидный режим. – Бийск: Изд-во АГАО, 2014. – 202 с.
- Phosphorus-controlled trace element distribution in zircon revealed by NanoSIMS / W. Yang, Y. Lin, J. Hao, J. Zhang, S. Hu, H. Ni // Contrib. Mineral Petrol. - 2016. - V. 171. - P. 28-44.
- Редкометалльные гранитоиды (месторождение Неудачное, Полярный Урал) / О.В. Удоратина, В.А. Андреичев, В.А. Капитонова, А.И. Ларионов // Отечественная геология. 2015. № 4. С. 9–14.
- Atlas of zircon textures / F. Corfu, J.M. Hanchar, P.W.O., Hoskin, P. Kinny // Rev. Mineral Geochem. 2003. V. 53. P. 469-500.
- 13. Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y. Zircon crystal morphology, trace element signatures and Hf isotope composition as a tool for petrogenetic modelling: example from Eastern Au-

тов, определяющихся высоководным флюидом, насыщенным летучими компонентами.

- 4. Цирконы магматогенного этапа отличаются от гидротермальных цирконов значительно меньшими количествами скандия, иттрия. В то же время в них отмечены высокие концентрации ниобия, тантала и сумма редких земель.
- 5. В магматогенных и гидротермальных цирконах также проявлен ТЭФ РЗЭ М-типа, но в аномально высоких значениях – от 1,83 до 8,0.

stralian granitoids //Journal Petrol. - 2006. - V. 47. - P. 329-353.

- Maniar P.D., Piccoli P.M. Tectonic discrimination of granitoids // Geological Soc. America Bulletin. - 1989. - V. 101. -P. 635-643.
- Villaseca C., Barbero L., Herreros V. A re-examination of the typology of peraluminous granite types in intracontinental orogenic belts // Trans. of Royal Soc. of Edinburg Earth Science. – 1998. – V. 89. – P. 113–119.
- Eby G.N. The A-type granitoids: a review of their occurrence and chemical characteristics and speculations on their petrogenesis // Lithos. - 1990. - V. 26. - P. 115-134.
- Eby G.N. Chemical subdivision of the A-type granitoids: petrogenetic and tectonic implications // Geology. - 1992. - V. 20. -P. 641-644.
- McNaughton N.J. Mueller A.G., Groves D.I. The age of the giant Golden Mile deposit, Kalgoorlie, Western Australia: ion-microprobe zircon and monazite U-Pb geochronology of a synmineralization lamprophyre dike // Econ. Geol. - 2005. - V. 100. -P. 1427-1440.
- Schaltegger U. Hydrothermal zircon // Elements. 2007. -V. 3. - P. 51-68.
- Anders E., Greevesse N. Abundances of the elements: meteoric and solar // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1989. - V. 53. -P. 197-214.
- Гусев А.И., Гусев А.А. Тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов и его использование в решении проблем петрологии гранитоидов // Успехи современного естествознания. – 2011. – № 5. – С. 45–49.
- 22. Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu\*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites // Geochim. Comochim. Acta. 1999. V. 63. № 3/4. P. 489-508.
- Беус А.А. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). – М: Изд-во «Академия наук СССР», 1962. – 193 с.
- Ножкин А.Д., Рихванов Л.П. Радиоактивные элементы в коллизионных и внутриплитных натрий-калиевых гранитоидах: уровни накопления, значение для металлогении // Геохимия. – 2014. – № 9. – С. 807–809.
- Henderson P. Inorganic Geochemistry. Oxford: Pergamon, 1982. - 312 p.
- Bradshaw T.K. The adaptation of Pearce element ratio diagrams to complex high silica systems // Contrib. Mineral. Petrology. – 1992. – V. 109. – P. 450–458.
- Маракушев А.А. Термодинамические факторы образования рудной зональности скрытого оруденения на основе зональности гидротермальных месторождений. – М.: Наука, 1976. – С. 36–51.
- Bau M. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect // Contrib. Miner. Petrol. - 1996. -V. 123. - P. 323 - 333.

- Гусев А.И. Агпаитовые редкометалльные гранитоиды Алтая и их рудоносность // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 11 (часть 1). – С. 76–80.
- Зарайский Г.П., Аксюк А.М., Девятова В.Н. Цирконий-гафниевый индикатор фракционирования редкометалльных гранитов // Петрология. – 2009. – № 1. – С. 28–50.
- Veksler I.V. Liquid immiscibility and its role at the magmatic-hydrothermal transition: a summary of experimental studies // Chem. Geol. - 2004. - V. 210. - P. 7-31.
- Akagi T., Shabani M.B., Masuda A. Lanthanide tetrad effect in kimuraite {CaY<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O] - implication for a new geochemical index // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1993. - V. 57. -P. 2899-2905.
- 33. Bau M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1999. - V. 63. - P. 67-77.
- 34. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: a method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits / T. Monecke, U. Kempe, J. Monecke, M. Sala, D. Wolf // Geochim. Comochim. Acta. 2002. V. 66. № 7. P. 1185-1196.
- 35. W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit. Central Japan / Y. Ta-

kahashi, H. Yoshida, N. Sato, K. Hama, Y. Yusa, H. Shimizu // Chem. Geol. - 2002. - V. 184. - P. 311-335.

- Van Lichtervelde M., Melcher F., Wirth R. Magmatic vs. hydrothermal origins for zircon associated with tantalum mineralization in the Tanco pegmatite, Manitoba // Am. Mineral. – 2009. – V. 94. – P. 439–450.
- 37. Geochemical evolution and late re-equilibration of Na-Cs- rich beryl from the Koktokay #3 pegmatite (Altai, NW China) / R.C. Wang, Z.D. Che, W.L. Zhang, A.C. Zhang, H. Zhang // Eur. J. Miner. 2009. V. 21. P. 795-809.
- Минеев Д.А. Лантаноиды в минералах. М.: Недра, 1969. 184 с.
- 39. Geochemistry of magmatic and hydrothermal zircon from the highly evolved Baerzhe alkaline granite: implications for Zr-REE-Nb mineralization / W.-B. Yang, H.-C. Niu, Q. Shan, W.-D. Sun, H. Zhang, N.-B. Li, Yu-H. Jiang, X.-Y. Yu // Miner. Deposita. - 2014. - V. 49. - Iss. 4. - P. 451-470.
- 40. Термохронологическая модель пермо-триасовых мантийных плюмов Евразии как основа для выявления закономерностей формирования и прогноза медно-никелевых, благородно- и редкометалльных месторождений / Н.Л. Добрецов, А.С. Борисенко, А.Э. Изох, С.М. Жмодик // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51 (9). – С. 1159–1187.

Поступила 23.04.2016 г.

## Информация об авторах

*Гусев А.И.*, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры географии и экологии естественногеографического факультета Алтайского государственного гуманитарно-педагогического университета им. В.М. Шукшина. UDC 552.3:550.4:550.42:550.93

# PETROLOGY, GEOCHEMISTRY AND ORE MINERALIZATION OF ANOROGENIC GRANITOIDS OF SHIBELIKSKII COMPLEX IN GORNY ALTAI

# Anatoliy I. Gusev,

anzerg@mail.ru

Shukshin Altai Humanities Pedagogical University, 11, Sovetskaya street, Biysk, 659333, Russia.

**The relevance** of the discussed issue is caused by the need of researching petrology, geochemistry and ore mineralization of anorogenic granitoids of Shibelikskii complex which is represented by strong fractionated rocks. Different types of ore mineralization of Zr, Nb, Ta and REE are related to such rocks spatially and paragenetically.

**The main aim** of the research is to study petrology, geochemical features of rocks, accessory mineral zircon and ore mineralization of Shibelikskii areal using the experimental diagrams, which allow revealing the genetic problems and determining physic-chemical features of magamatic and hydrothermal zircon crystals.

The methods used in the study. Rare and scattered elements were determined in rocks by inductively coupled plasma method on the mass spectrometer «OPTIMA-4300», the rest elements, including REE, were determined by La-ISP-MS methods in the Laboratory OIGaG SO RAN (Novosibirsk). Chemical elements in zircon were determined by La-ISP-MS mass-spectrometry method with inductively coupled plasma and laser ablation on the mass-spectrometer ELEMENT 2 (Thermo Finnigan Mat) with laser device UP-2B, Nd: YAG (New Wave Research) in the Laboratory OIGaG SO RAN (Novosibirsk).

**Results.** The paper introduces the data on geochemistry and petrology of alkali granitoids and accessory magmatic and hydrothermal zircon of Shibelikskii complex in Gorny Altai. Based on the representative analysis of rocks and zircon the features of granitoids generation, their ore mineralization and typification are determined. The granitoids refer to agpaitic strong fractionation rocks. The tetradic effect of REE M-type fractionation appears in the rocks and in zircon. It is caused by high saturation with fluoro-rich fluids. Increase in meanings of tetradic effect of REE is correlated with the growth of the environment acidity. The author has determined the extreme non-coherence of elements ratio to chondrite and non-conformity of behavior to charge-and-radius-controlled characteristics. Magmatic zircon is characterized by prismatic and pyramid crystal form and high contents of Hf, Y, Sc, and heavy REE. Hydrothermal zircon has higher contents of Nb, Ta and sum of REE.

#### Key words:

Geochemistry, petrology, alkali agpaitic granite, riebecite, zircon, tetradic effect of REE fractionation, non-coherence of elements behavior to charge and radius-controlled characteristics.

### REFERENCES

- Vetrin V.R. Dlitelnost formirovaniya i istochniki veshchestva granitoidov Litsko-Aragubskogo kompleksa, Kolskii poluostrov [Duration of formation and sources of the granitoids of the Litsk-Araguba Complex, Kola Peninsula]. *Geochemistry International*, 2014, vol. 52, no. 1, pp. 38–51.
- Veksler I.V., Dorfman A.M., Kamenetsky M., Dulski P., Dingwell D.B. Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks. *Geochim. Cos*mochim. Acta, 2005, vol. 69, pp. 2847–2860.
- Ayers J.C., Zhang L., Luo Y., Peters T. Zircon solubility in alkaline aqueous fluids at upper crustal conditions. *Geochim. Cos*mochim. Acta, 2012, vol. 96, pp. 18–28.
- Andersen T., Friis H. The Transition from Agpaitic to Hyperagpaitic Magmatic Crystallization in the Ilímaussaq Alkaline Complex, South Greenland. J. Petrology, 2015, vol. 56, pp. 1343-1364.
- Hoskin P.W.O. Trace element composition of the hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, vol. 69, pp. 637-648.
- Fu B., Mernagh T.P., Kita N.T., Kemp A.I.S., Valley J.W. Distinguishing magmatic zircon from hydrothermal zircon: a case study from the Gidginbing high-sulphidation Au-Ag-(Cu) deposit, SE Australia. *Chem. Geol.*, 2009, vol. 259, pp. 131–142.
- Pettke T., Audetat A., Schaltegger U., Heinrich C.A. Magmaticto-hydrothermal crystallization in the W-Sn mineralized mole granite (NSW, Australia). P. II: evolving zircon and thorite trace element chemistry. *Chem Geol.*, 2005, vol. 220, pp. 191–213.

- Schaltegger U., Pettke T., Audetat A., Reusser E., Heinrich C.A. Magmatic-to-hydrothermal crystallization in the W-Sn mineralized mole granite (NSW, Australia). P. I: crystallization of zircon and REE-phosphates over three million years – a geochemical and U-Pb geochronological study. *Chem. Geol.*, 2005, vol. 220, pp. 215–235.
- Gusev A.I., Gusev N.I. Anorogennye granitoidy: petrologiya, geokhimiya, fluidny rezhim [Anorogenic granitoids: petrology, geochemistry, fluid regime]. Biysk, ASAE Publ., 2014. 202 p.
- Yang W., Lin Y., Hao J., Zhang J., Hu S., Ni H. Phosphorus-controlled trace element distribution in zircon revealed by Nano-SIMS. *Contrib. Mineral Petrol.*, 2016, vol. 171, pp. 28-44.
- Udoratina O.V., Andreichev V.A., Kapitonov V.A., Larionov A.I. Rare metals granitoids (Neudachnoe deposit, Polar Ural. Otechestvennaya geologiya, 2015, no. 4, pp. 9–14. In Rus.
- 12. Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Kinny P. Atlas of zircon textures. *Rev. Mineral Geochem.*, 2003, vol. 53, pp. 469–500.
- Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y. Zircon crystal morphology, trace element signatures and Hf isotope composition as a tool for petrogenetic modelling: example from Eastern Australian granitoids. *Journal Petrol.*, 2006, vol. 47, pp. 329–353.
- Maniar P.D., Piccoli P.M. Tectonic discrimination of granitoids. Geological Soc. America Bulletin, 1989, vol. 101, pp. 635–643.
- Villaseca C., Barbero L., Herreros V. A re-examination of the typology of peraluminous granite types in intracontinental orogenic belts. *Trans. of Royal Soc. of Edinburg Earth Science*, 1998, vol. 89, pp. 113–119.
- Eby G.N. The A-type granitoids: a review of their occurrence and chemical characteristics and speculations on their petrogenesis. *Lithos*, 1990, vol. 26, pp. 115–134.

- Eby G.N. Chemical subdivision of the A-type granitoids: petrogenetic and tectonic implications. *Geology*, 1992, vol. 20, pp. 641-644.
- McNaughton N.J. Mueller A.G., Groves D.I. The age of the giant Golden Mile deposit, Kalgoorlie, Western Australia: ion-microprobe zircon and monazite U-Pb geochronology of a synmineralization lamprophyre dike. *Econ. Geol.*, 2005, vol. 100, pp. 1427-1440.
- Schaltegger U. Hydrothermal zircon. *Elements*, 2007, vol. 3, pp. 51–68.
- Anders E., Greevesse N. Abundences of the elements: meteoric and solar. Geochim. Cosmochim. Acta, 1989, vol. 53, pp. 197–214.
- Gusev A.I., Gusev A.A. Tetradny effect fraktsyonirovaniya redkozemelnykh elementov i ego ispolzovanie v reshenii problem petrologii granitoidov [Tetradic effect of rare earth elements fractionation and its use in solving the problems of granitoids petrology]. Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya, 2011, no. 5, pp. 45-49.
- Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu\*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochim. Comochim. Acta*, 1999, vol. 63, no. 3/4, pp. 489-508.
- Beus A.A. Albitizirovannye i greyzenizirovannye granity (apogranity) [Albitized and greisenized granites]. Moscow, Akademiya nauk SSSR Publ., 1962. 193 p.
- 24. Nozhkin A.D., Rikhvanov L.P. Radioaktivnye element v kollizionnykh i vnutriplitnykh natriy-kalievykh granitoidakh: urovni nakopleniya, znachenie dlya metallogenii [Radioactive elements in collisional and within-plate Sodic-Potassic Granitoids: accumulation levels and metallogenic significance]. *Geochemistry International*, 2014, vol. 52, no. 9, pp. 807–826.
- Henderson P. Inorganic Geochemistry. Oxford, Pergamon, 1982. 312 p.
- Bradshaw T.K. The adaptation of Pearce element ratio diagrams to complex high silica systems. *Contrib. Mineral. Petrology*, 1992, vol. 109, pp. 450–458.
- Marakushev A.A. Termodinamicheskie factory obrazovaniya rudnoy zonalnosti skrytogo orudeneniya na osnove zonalnosti gidrotermalnykh mestorozhdeniy [Thermodynamic factors of forming ore zoning latent ore mineralization on the basis of zoning hydrothermal deposits]. Moscow, Nauka Publ., 1976. pp. 36-51.
- Bau M. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Miner. Petrol.*, 1996, vol. 123, pp. 323-333.
- Gusev A.I. Agpaitic rare metal granitoids of Altai and their ore mineralization. Mezhdunarodny zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy, 2015, no. 11 (P. 1), pp. 76-80. In Rus.

- Zarayskiy G.P., Aksyuk A.M., Devyatova V.N. Tsirkoniy-gafnievy indikator fraktsionirovaniya redkometallnykh granitov [Zr/Hf ratio as a fractionation indicator of rare-metal granites]. *Petrology*, 2009, vol. 17, no. 1, pp. 28–50.
- Veksler I.V. Liquid immiscibility and its role at the magmatic-hydrothermal transition: a summary of experimental studies. *Chem. Geol.*, 2004, vol. 210, pp. 7–31.
- Akagi T., Shabani M.B., Masuda A. Lanthanide tetrad effect in kimuraite (CaY<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O] – implication for a new geochemical index. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1993, vol. 57, pp. 2899–2905.
- 33. Bau M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, vol. 63, pp. 67–77.
- 34. Monecke T., Kempe U., Monecke J., Sala M., Wolf D. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: A method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits. *Geochim. Comochim. Acta*, 2002, vol. 66, no. 7, pp. 1185–1196.
- 35. Takahashi Y., Yoshida H., Sato N., Hama K., Yusa Y., Shimizu H. W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit. Central Japan. *Chem. Geol.*, 2002, vol. 184, pp. 311–335.
- Van Lichtervelde M., Melcher F., Wirth R. Magmatic vs. hydrothermal origins for zircon associated with tantalum mineralization in the Tanco pegmatite, Manitoba. Am. Mineral, 2009, vol. 94, pp. 439-450.
- 37. Wang R.C., Che Z.D., Zhang W.L., Zhang A.C., Zhang H. Geochemical evolution and late re-equilibration of Na-Cs- rich beryl from the Koktokay #3 pegmatite (Altai, NW China). *Eur. J. Miner.*, 2009, vol. 21, pp. 795–809.
- Mineev D.A. Lantanoidy v mineralakh [Lanthanoids in minerals]. Moscow, Nedra Publ., 1969. 184 p.
- 39. Yang W.-B., Niu H.-C., Shan Q., Sun W.-D., Zhang H., Li N.-B., Jiang Yu-H., Yu X.-Y. Geochemistry of magmatic and hydrothermal zircon from the highly evolved Baerzhe alkaline granite: implications for Zr-REE-Nb mineralization. *Miner. Deposita*, 2014, vol. 49, Iss. 4, pp. 451–470.
- 40. Dobretsov N.L., Borisenko A.S., Izokh A.E., Zhmodik S.M. Termokhronologicheskaya model permo-triasovykh mantiynykh plumov Evrazii kak osnova dlya vyyavleniya zakonomernostey formirovaniya i prognoza medno-nikelevakh, blagorodno- i redkometallnykh mestorozhdeniy [Thermochemical model of Eurasian Permo-Triassic mantle plums as a basis for prediction and exploration for Cu-Ni-PGE and rare-metal ore deposits]. *Russian Geology and Geophysics*, 2010, vol. 51, no. 9, pp. 1159–1187.

Received: 23 April 2016.

### Information about the authors

Anatoliy I. Gusev, Dr. Sc., professor, Shukshin Altai Humanities Pedagogical University.

УДК 621.363 + 06

# ОПТИМИЗАЦИЯ АКТИВНОЙ ЧАСТИ ВЕНТИЛЬНО-ИНДУКТОРНОГО ДВИГАТЕЛЯ МЕТОДОМ НЕЛДЕРА-МИДА

## Петрушин Александр Дмитриевич<sup>1</sup>,

alex331685@yandex.ru

# Шевкунова Анастасия Владимировна<sup>1</sup>,

nastya3051990@mail.ru

# Кашуба Александр Викторович<sup>1</sup>,

kashuba-av@mail.ru

<sup>1</sup> Ростовский государственный университет путей сообщения, Россия, 344038, г. Ростов-на-Дону, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, 2.

**Актуальность работы** обусловлена важными практическими задачами для нефтедобывающей промышленности, такими как повышение эффективности процесса добычи нефти, надежности работы оборудования и снижение затрат на эксплуатацию. В связи с этим в статье рассмотрены вопросы оптимизации активной части вентильно-индукторного двигателя, обладающего рядом преимуществ по отношению к применяемым асинхронным двигателям и синхронным с постоянными магнитами в нефтедобывающей отрасли. Основными преимуществами вентильно-индукторного двигателя являются энергоэффективность и надежность в эксплуатации. Для дальнейшего совершенствования его удельных показателей и экономической эффективности применен метод Нелдера-Мида, позволяющий в заданных габаритах увеличить электромагнитный момент двигателя за счет оптимизации геометрии его активной части. Это важно для погружного насоса, имеющего жесткие габаритные ограничения. При большой кривизне скважины в случае наклонного бурения применение данного типа двигателя позволяет в полной мере реализовать его преимущества.

**Цель работы:** анализ основных методов проектирования вентильно-индукторного привода и оптимизация активной части вентильно-индукторного двигателя с целью увеличения среднего значения электромагнитного момента.

**Методы исследования.** Расчеты магнитного поля проводились методом конечных элементов, заложенных в основу программы по расчету и визуализации электромагнитных процессов FEMM 4.2; площадь под кривой электромагнитного момента вычислялась численным интегрированием этой кривой методом трапеций; использовался детерминированный метод Нелдера-Мида (деформируемого многогранника), который относится к методам безусловной оптимизации функции от нескольких переменных и не использует производной (градиентов) функции.

**Результаты.** Проведен анализ основных методик проектирования вентильно-индукторного привода. Разработана программа автоматизированного проектирования вентильно-индукторного двигателя в среде MATLAB, с помощью которой формируются геометрические данные зубцовой зоны двигателя. Расчет магнитного поля выполнен в программе FEMM 4.2. Реализован оптимизационный алгоритм расчета среднего значения электромагнитного момента, основанный на методе Нелдера—Мида (деформируются мируемого многогранника) и позволяющий существенно улучшить характеристики вентильно-индукторного двигателя.

#### Ключевые слова:

Вентильно-индукторный двигатель, проектирование, статор, ротор, зубцовая зона, электромагнитный момент, оптимизация, метод Нелдера-Мида.

Нефтедобывающая промышленность играет существенную роль в экономике России. Одной из ее составляющих является непосредственное извлечение нефти из скважины, которая представляет собой сложный производственный процесс с использованием высокотехнологичного оборудования. Нефтяные ресурсы относятся к невозобновляемым, и поэтому важной задачей, стоящей перед нефтяными компаниями, является более рациональное использование месторождений. Эффективность эксплуатации на всех этапах процесса должна быть высокой. Добыча нефти осуществляется посредством электротехнических комплексов, в которые входят насосные установки с электроприводами вращательного или возвратно-поступательного движения. Задача повышения эффективности нефтедобычи может быть решена благодаря использованию автоматизированного электропривода на основе простых по конструкции и надежных вентильно-индукторных двигателей (ВИД), получивших в англоязычной литературе название Switched Reluctance Motor (SRM).

Преимущества автоматизированного привода очевидны: наличие управляемого преобразователя позволяет формировать динамические характеристики рабочего органа машин и регулировать параметры в изменяющихся внутрискважинных жестких условиях эксплуатации; значительно повысить технико-экономические показатели и функциональные возможности технологического процесса.

Вентильно-индукторный электропривод (ВИП) – это относительно новый, но вызывающий большой интерес тип регулируемого привода. Основным элементом ВИП является ВИД, который за счет своих преимуществ в ближайшем будущем составит серьезную конкуренцию традиционным типам двигателей практически во всех отраслях промышленности, в том числе и нефтедобывающей. В настоящее же время для погружных насосов наибольшее распространение получили вентильные двигатели с постоянными магнитами [1, 2] и асинхронные [3].

ВИП довольно широко применяется за рубежом в промышленном производстве. В России также имеются внедрённые разработки ВИП, в том числе большой мощности (свыше 500 кВт) [4, 5]. В современных условиях, в которых находится производство в России, существует проблема с поставками высокотехнологичной импортной продукции во всех сферах промышленности и транспорта. Несмотря на достигнутые положительные результаты, нашей стране необходимо и дальше совершенствовать собственную научную и производственную базу автоматизированного электропривода. В России производство ВИП с каждым годом растет, и есть ряд предприятий, которые специализируются именно на создании это типа электропривода: ООО «НПП "Эметрон"», ООО «ВИЭМ», ООО «МИП "Мехатроника"» ЮРГПУ (НПИ), ЗАО «НТЦ "Привод-Н"», АО «Каскод», ООО «Сапфир», ОАО «Т-Гидропресс», а также НПП «Цикл+», ООО «НПФ "ВЕКТОР"», сотрудничающие с НИУ МЭИ. Среди производителей погружных ВИД можно выделить следующие компании: ООО «Борец», ООО «Новомет» и ООО «ЭПУ-ИТЦ».

Конструкция ВИД проста и технологична. Статор и ротор имеют явно выраженные полюса. Обмотка находится только на статоре. Благодаря отсутствию узлов, требующих постоянного обслуживания, упрощается эксплуатация и повышается надежность электропривода в целом, а за счет интегрального исполнения привода – улучшаются массогабаритные показатели машины, что имеет важное значение для добычи нефти в скважинах с большой кривизной. При этом КПД ВИД в области частот вращения 1500-4000 мин-1 на 2-4 % больше, чем у АД [2]. Важным критерием при выборе электродвигателя для насосной установки является начальный момент двигателя и насоса в период пуска и освоения скважины. ВИД может работать как на сверхнизких, так и на сверхвысоких частотах вращения.

У ВИД есть и недостатки, основными из которых являются повышенный уровень вибрации и шума, а также значительные пульсации электромагнитного момента. Благодаря работам ученых и инженеров [6–11], эти недостатки постепенно устраняются.

Как известно, одним из основных этапов создания высокоэффективного двигателя является его проектирование. И этот этап для ВИД требует дальнейшего совершенствования.

Для проектирования традиционных типов машин используются общеизвестные и апробированные методики проектирования [12, 13], однако для ВИД они не пригодны по нескольким причинам. Одной из причин является то, что при работе ВИД в любом режиме, даже номинальном с установившейся частотой вращения, имеют место непрерывные переходные процессы, которые связаны с коммутацией фаз. Токи и напряжения при этом существенно отличаются от синусоиды. Второй причиной является наличие явно выраженной зубчатости активной части двигателя с довольно малым воздушным зазором между зубцами статора и ротора. Такая конструкция ведет к локальному насыщению коронок зубцов, которое начинает проявляться, когда зубцы статора и ротора перекрываются, что оказывает влияние на гармонический состав токов и момента. Помимо этого, магнитная индукция в воздушном зазоре, сильно зависящая от положения ротора, и ток статора имеют резко несинусоидальный характер, что делает расчет параметров и характеристик двигателя более сложным.

К настоящему времени проведено немало теоретических и практических исследований по созданию ВИД с наилучшими энергетическими и технико-экономическими показателями, и ученые добились значительных результатов в этой области [14–20].

Появились ориентированные на ВИД методики проектирования, но они существуют в общем виде и требуют значительных корректировок в зависимости от конкретного технического задания на разработку. В частности, остается открытым вопрос о влиянии соотношения геометрических размеров на показатели привода в целом. Например, в работе [18] проводится оптимизация геометрии двигателя по ряду критериев: минимума суммарного объема; минимума массы активных частей; максимума быстродействия. Рассмотрим некоторые из методик проектирования и проведем их анализ.

Базой для всех методик проектирования являются три основных подхода [21, 22]: энергетический, полевой и подход на основе расчета переходного процесса. На практике же зачастую эти подходы используют комбинированно. Общей основой для всех методик служит определение главных размеров, которые рассчитываются исходя из «машинной постоянной» с учетом свойств используемых материалов для активной части машины. Процесс проектирования обладает цикличностью, т. е. дойдя до определенного этапа расчета, необходимо сравнить полученный результат с некоторым контрольным значением. Промежуточными контрольными значениями могут служит следующие: соотношение максимальной ширины паза ротора и ширины зуба статора:  $b_{\rm nr\ max} > b_{zs}$ ; соотношение минимальной ширины паза статора и ширины зуба ротора:  $b_{ns min} > b_{zr}$ ; ограничения по действующему значению тока катушки; максимальное значение индукции в зубце статора и коэффициент заполнения паза медью.

Энергетический подход лежит в основе методик, опубликованных в [15–19]. Суть этого метода заключается в анализе баланса магнитной, электрической и механической энергии одной фазы двигателя на цикле коммутации. Расчет производится посредством энергетических диаграмм, представляющих собой зависимость потокосцепления от тока интервала коммутации одной фазы. Проводится анализ траектории, отображающей точки в данных координатах. Форма кривой полностью зависит от степени насыщения магнитной системы. С помощью таких диаграмм определяются разные интегральные величины, например средний электромагнитный момент или эффективность преобразования энергии в двигателе ( $W_{30}$ ) [20]:

$$W_{\rm sop} = \frac{W_{\rm K}}{W_{\rm K} + W_{\rm Marm}},\tag{1}$$

где  $W_{\rm k}$  – коэнергия (часть энергии магнитного поля, которая расходуется на совершение механической работы) [14, 20];  $W_{\rm магн}$  – энергии магнитного поля.

Для расчета, при кусочно-линейной аппроксимации кривой намагничивания, в научных трудах [15] используется метод двойной энергии на основе четырехсторонней дискретизации сегментированной области.

Исходными данными практически во всех методиках проектирования являются: номинальная мощность  $P_{\rm H}$ , кВт; номинальное напряжение  $U_{\rm H}$ , В, и частота вращения  $n_{\rm HOM}$ , с<sup>-1</sup>. В[19] также исходным является и номинальный КПД  $\eta_{\rm H}$ , а в [18] проектирование базируется на требуемой мощности и частоте вращения. Но в каждом конкретном случае техническое задание может содержать также ограничения, специальные требования (например, к массогабаритным показателям) и дополнительные рекомендации (например, число фаз, число полюсов статора и ротора и т. д.).

В основном главные размеры рассчитываются исходя из уравнения машинной постоянной для ВИД [12]:

$$C_{\rm A} = \frac{D^2 l_{\delta} \omega_{\rm HOM}}{P_{\rm H}} = \frac{1270}{k_i^2 \eta_{\rm H} B_{\delta \,\rm max} A},\tag{2}$$

где  $P_{\rm H}$  – номинальная мощность, Вт;  $k_i$ =0,75...0,85 – коэффициент, который зависит от формы кривой фазного тока;  $\eta_{\rm H}$  – номинальный КПД;  $\omega_{\rm HOM}$  – номинальная угловая частота вращения, с<sup>-1</sup>;  $B_{\rm dmax}$  – значение максимальной индукции воздушного зазора, Тл; A – линейная электрическая нагрузка, А/м.

Точность определения главных размеров будет зависеть напрямую от накопленного опыта проектирования и эксплуатации, так как значения величин A,  $k_i$  и  $B_{\delta max}$  основываются на эмпирических данных. Чтобы наиболее точно определить оптимальное соотношение диаметров статора и ротора, авторы [18, 19] в этом случае предлагают пользоваться величиной удельного момента (отношение электромагнитного момента к объему ротора). Далее следует определение и корректировка электромагнитных нагрузок исходя из предыдущего пункта. Следующим этапом является выбор числа фаз, конфигурации и размеров зубцовой зоны, что напрямую зависит от условий эксплуатации проектируемого двигателя. Внешний и внутренний диаметр статора определяется соотношением:  $D_s = (1,54...2,2)D$ .

Непосредственно расчет зубцовой зоны связан с выбором угловых размеров полюсов  $\beta_s$  и  $\beta_R$ . Некоторые рекомендации по их выбору можно получить в источнике [5], а влияние отдельных конфигураций зубцовой зоны на значение среднего момента – в [15, 18]. Как утверждает автор [19], диаметр вала должен быть максимально возможным для улучшения виброакустических характеристик. Приближенная формула для определения первой критичной скорости:

$$n_{\rm kp} = 3,67 \cdot 10^5 \frac{d_0}{l_{\rm B} \sqrt{G l_{\rm B}}}, \,\,{\rm Mum}^{-1},$$
 (3)

где  $d_0$  – диаметр вала, см;  $l_{\rm B}$  – длина вала между подшипниками, см; G – масса ротора, г. При этом значение критичной скорости должно быть в несколько раз выше частоты вращения двигателя.

Последним этапом является определение обмоточных данных катушки, что, как правило, осуществляется итерационно. Необходимо, чтобы соотношение между амплитудой тока и числом витков катушки F [19] удовлетворяло бы двум условиям: возможность размещения катушки в пазу статора и допустимая плотность тока. После определения обмоточных данных рассчитывается активное сопротивление катушки. В работе [18] последним этапом является исследование характеристик привода на скоростях выше номинальной.

Полевой подход к проектированию наиболее подробно изложен в [14]. Основным преимуществом этого метода является учет нелинейности свойств материалов, вращения и локального насыщения. Заключается он в последовательном расчете магнитного поля активных частей двигателя с последующим расчетом локальных и интегральных величин. Как предлагает автор [14], моделирование магнитного поля ВИД лучше проводить с использованием программ ELCUT и ANSYS, но также есть и более доступная программа по расчету электромагнитных полей - FEMM, ранние версии которой находятся в свободном доступе. FEMM - это пакет программ для решения низкочастотных электромагнитных задач для плоских двумерных и осесимметричных объектов методом конечных элементов. В настоящее время программа может использоваться для решения как линейных, так нелинейных задач постоянного и переменного магнитного поля, а также для решения линейных задач электростатического поля и задач стационарного теплового потока.

Перед началом моделирования магнитного поля ВИД задаются геометрические размеры активной части и свойства всех блоков, из которых состоит ВИД. Далее формируются начальные и граничные условия. В программе FEMM наиболее распространенными являются границы типа: Дирихле (границы, к которым магнитный поток параллелен) и Неймана (границы, к которым магнитный поток перпендикулярен). Далее задача определения основных характеристик магнитного поля решается с помощью метода конечных элементов. В итоге можно получить расчет электромагнитных сил, моментов и графики распределения основных величин магнитного поля.

В работе [14] описывается алгоритм проектирования ВИД с применением программного комплекса ELCUT. Автор предлагает главными критериями для оценки эффективности работы двигателя рассматривать: удельное окружное усилие  $\sigma$  и коэффициент преобразования момента  $k_{\rm T}$ . Проектирование с учетом значения  $\sigma$  позволит выбрать наиболее оптимальный диаметр расточки статора, что в свою очередь создаст наибольший пусковой момент, коэффициент  $k_{\rm T}$  учитывает эффективность преобразования энергии.

Не менее продуктивной является методика на основе расчета переходного процесса на цикле коммутации одной фазы. Подробное применение этого способа на этапе проектирования рассмотрено в [22].

Для наиболее точного конечного результата на этапе эскизного проектирования можно использовать методики с наименьшей трудоемкостью, а далее для уточнения полученных результатов использовать более точные модели, т. е. проектировать комбинированно, как, например, в [18].

Известно, что одним из самых важных показателей двигателя является вращающий электромагнитный момент. Поэтому данное исследование посвящено нахождению таких геометрических параметров активной части ВИД, при которых средний электромагнитный момент за один такт коммутации принимал бы максимальное значение. Эта задача решается с применением оптимизационного алгоритма, в качестве которого был выбран метод деформируемого многогранника, иначе – метод Нелдера–Мида [23].

Данный метод построен на базе симплексного метода Спендли, Хекста и Химсворта. Относится он к детерминированным методам безусловной оптимизации функции от нескольких переменных и не использует производной (градиентов) функции. Суть метода заключается в сравнении значений функции f(x,y) в вершинах треугольника и дальнейшем перемещении этого симплекса в направлении оптимального значения. В процессе итерационного вычисления наихудшая вершина, в которой функция принимает наибольшее (наименьшее) значение, отбрасывается и заменяется новой вершиной. Таким образом, формируемый новый симплекс будет каждый раз уменьшаться, пока не будет найден экстремум функции. Преимущества данного метода состоят в следующем: легко применим к негладким и/или зашумлённым функциям; он эффективен и компактен при вычислении; по сравнению с методами оптимизации, основанными на генерации случайных чисел, на порядок меньшее количество вычислений целевой функции [24, 25].

Главным недостатком этого метода является то, что вычисляется не глобальный, а локальный экстремум, поэтому, чтобы избежать «застоя» на предельном значении параметра, принято решение: присваивать не предельное значение параметру, а близкое к нему. Для более точного и надежного результата этот метод целесообразнее применять в сочетании со стохастическими алгоритмами.

В качестве исходного оптимизируемого объекта был выбран двигатель мощностью 4,25 кВт, технические данные которого приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Технические данные исследуемого вентильноиндукторного двигателя

 Table 1.
 Technical data of the studied switched-reluctance motor

Параметры/Parameters	Значение/Value
Число полюсов статора Number of stator poles	6
Число полюсов ротора Number of rotor poles	4
Число фаз Number of phases	3
Наружный радиус статора, мм Outer radius of stator, mm	74,5
Внутренний радиус статора (по пазам), мм Inner radius of stator (on the grooves), mm	63,5
Внутренний радиус статора (по коронке зубцов), мм Inner radius of stator (on the crown of teeth), mm	42,2
Радиус ротора (по пазам), мм Radius of rotor (on the grooves), mm	33
Радиус ротора (по коронке зубцов), мм Radius of rotor (on the crown of teeth), mm	42
Воздушный зазор, мм Air gap, mm	0,2
Радиус отверстия под вал, мм Radius of shaft holes, mm	17,5

В качестве оптимизируемых были выбраны четыре переменные, изменение которых наиболее сильно влияет на величину электромагнитного момента: ширина коронки зубца ротора (b1r), ширина основания зубца ротора (b2r), ширина зубца статора (b1s) (в данном случае зубец прямой) и радиус статора по пазам (R2s) (рис. 1).

Программа разработана в среде MATLAB и осуществляет прямое взаимодействие с программой FEMM 4.2 [26]. Поперечное сечение исследуемого двигателя и распределение магнитного поля (фаза *А* включена) представлены на рис. 2, *а*.

Для того чтобы получить численные значения оптимизированных параметров магнитной системы исследуемого двигателя и значение среднего момента, необходимо сформировать исходные значения геометрии объекта и ограничения, в пределах которых будет найден экстремум целевой функции.



**Рис. 1.** Оптимизируемые параметры **Fig. 1.** Optimized parameters

В качестве критерия оптимизации принят средний электромагнитный момент. Также необходи-

мо указать и количество итераций. После того как все необходимые значения заданы, программа вычисляет момент на валу двигателя для каждого положения ротора с определенным угловым шагом. Электромагнитный момент вычислялся через производную от коэнергии. Итогом расчетов были значения мгновенного электромагнитного момента в функции угла поворота ротора, по которым и строилась кривая момента  $M=f(\Theta)$  (рис. 3, a,  $\delta$ ). Далее проводилось численное интегрирование кривой момента с помощью метода трапеций [27]. Как видно на рис. 2,  $\delta$ , после каждой проведенной итерации наблюдалось увеличение значения среднего момента. Начиная примерно с двадцатой итерации процесс оптимизации практически завершен.

Используемый в программе метод Нелдера-Мида, с помощью которого решалась поставленная задача, наиболее подробно и наглядно можно представить в виде блок- схемы (рис. 4) и рис. 5, на котором изображены принципы нахождения оптимального решения.



Рис. 2. Поперечное сечение исследуемого двигателя (а), зависимость момента от количества итераций (б)

Fig. 2. Cross-section of the investigated motor (a), time dependence of the number of iterations (b)



**Рис. 3.** Кривая электромагнитного момента до оптимизации (a) и после (b)

Fig. 3. Electromagnetic torque curve before optimization (a) and after (b)



Рис. 4. Блок-схема алгоритма оптимизации методом Нелдера-Мида

Fig. 4. Block diagram of the algorithm of optimization by the Nelder–Mead method



Рис. 5. Принцип нахождения оптимальной точки

Fig. 5. Principle of finding the optimum point

#### Таблица 2. Оптимизируемые параметры и результаты оптимизации

<i>Table 2.</i>	Optimized parameters and optimization res	sults
-----------------	---	-------

Оптимизируемые параметры Optimized parameters	Исходные размеры, мм Original dimensions, mm	Оптимизиро- ванные размеры, мм Optimized dimensions, mm
Ширина коронки зубца ротора Width of rotor tooth crown	17,3	21,37
Ширина основания зубца ротора Width of rotor tooth base	21,63	22,44
Ширина зубца статора Width of stator tooth	18,2	22,11
Радиус по пазам статора Radius of stator slots	63,5	64,73
Значение среднего момента, H·м Value of the average torque, N·m	7,4	8,55

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Камалетдинов Р.С. Повышение эффективности работы скважинных насосов путем применения вентильных погружных электродвигателей: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2007. – 28 с.
- Санталов А. Погружные вентильные электродвигатели / А. Санталов, О. Перельман, А Рабинович, Е. Пошвин, С. Кошелев, И. Хоцянов // Нефтегазовая вертикаль. – 2011. – № 12. – С. 58–65.
- Сипайлов В.А. Оптимизация режимов работы установок электроцентробежных насосов механизированной добычи нефти: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2009. – 19 с.
- Птах Г.К. Вентильно-индукторный реактивный электропривод средней и большой мощности: зарубежный и отечественный опыт // Электротехника: сетевой электронный научный журнал. 2015. Т. 2. № 3. С. 23–33. URL: http://electrical-engineering.ru/issues/2015/2015–3.pdf (дата обращения: 17.02.2016).
- Тяговые электрические машины / Щербаков В.Г. и др. М.: ФГБОУ «Учебно-методический центр по образованию на железнодорожном транспорте», 2015. – 643 с.
- Anwar M.N., Husain I. Radial force calculation and acoustic noise prediction in switched reluctance machines // IEEE Ttransactions on industry applications. - November/December, 2000. -V. 36. - № 6. - P. 1589-1597.
- Петрушин А.Д., Илясова Е.Е. Оценка влияния неравномерности воздушного зазора на величину сил одностороннего притяжения ротора к статору вентильно-индукторной электрической машины // Вестник Всероссийского научно-исследовательского и проектно-конструкторского института электровозостроения. – 2011. – № 2. – С. 84–93.
- Petrushin A., Tchavychalov M. Influence of sensorless control on the noise of switched reluctance motor drive // International Journal of Power Electronic and Drive Systems. - 2015. - V. 6. -№ 3. - P. 433-438.
- Petrushin A., Tchavychalov M., Miroshnichenko E. The Switched reluctance electric machine with constructive asymmetry // International Journal of Power Electronics and Drive System. – 2015. – V. 6. – № 1. – P. 86–91.
- Chuang Tzu-Shien. Acoustic noise reduction of a 6/4 SRM drive based on third harmonic real power cancellation and mutual coupling flux enhancement // Energy Conversion and Management. - 2010. - V. 51. - № 3. - P. 546-552.

Оптимизированные параметры, исходные размеры и полученные результаты представлены в табл. 2.

## Выводы

- 1. Применение метода Нелдера-Мида в практике проектирования ВИД позволило существенно увеличить среднее значение электромагнитного момента. Так, до оптимизации значение среднего электромагнитного момента было равно 7,4 H·м, после оптимизации – 8,55 H·м, что составило увеличение на 15,5 %.
- В случае, когда не требуется увеличение мощности или момента, оптимизация активной части ВИД позволит уменьшить массу материалов (соответственно и габариты), что сократит расходы на производство [28].
- Bösing M. Acoustic modeling of electrical drives. Noises and vibration synthesis based on force response superposition: Diss. Aachen, 2013. – 208 p.
- Копылов И.П. Проектирование электрических машин. 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во «Юрайт», 2012. – 767 с.
- Гольдберг О.Д. Проектирование электрических машин. М.: Высшая школа, 2006. – 430 с.
- Голландцев Ю.А. Уравнения вентильного индукторно-реактивного двигателя при одиночной коммутации фаз // Электротехника. – 2003. – № 7/03. – С. 45–51.
- Miller T.J.E. Optimal design of switched reluctance motors // IEEE Transactions on industrial electronics. – February, 2002. – V. 49. – № 1. – P. 15–27.
- Krishnan R. Switched reluctance motor drives. Modeling, simulation, analysis, design, and applications. – Virginia: the Bradley Department of Electrical and Computer Engineering, 2001. – 416 p.
- Low T., Lin H., Chen S. An Approach to Design and Simulation of Fraction – Horse Power (FHP) Switched Reluctance Drive // Proc. ICEM-94, D.7 Machines. – Virginia, 2013. – V. 4. – P. 145–150.
- Бычков М.Г. Элементы теории вентильно-индукторного электропривода // Электричество. 1997. № 8. С. 35–44.
- Кузнецов В.А., Кузмичев В.А. Вентильно-индукторные двигатели. – М.: Изд-во МЭИ, 2003. – 70 с.
- Optimization of energy conversion loop in switched reluctance motor for efficiency improvement / L. Jian, Q. Ronghai, C. Zhichu, C. Yun-Hyun // J. Electr. Eng. Technol. - 2013. -V. 8. - № 3. - P. 565-571.
- Шевкунова А.В. К вопросу о проектировании вентильно-индукторного двигателя // Труды РГУПС. – 2015. – № 2 (31). – С. 117–121.
- Проектирование вентильных индукторных двигателей. М.: Изд-во МЭИ, 2005. – 56 с.
- Численные методы. Использование МАТLAB: пер. с англ. / под ред. Ю.В. Козаченко. – 3-е изд. – М.: Издательский дом «Вильямс», 2001. – 720 с.
- 24. Горшков Ю.Е. Краткий анализ и выбор метода оптимизации параметров дугогасительной камеры автоматических выключателей // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 1. – 8 с. URL: http://www.science-education.ru/ ru/article/view? id=11830 (дата обращения: 15.02.2016).
- Arora J.S. Global optimization concepts and methods // Introduction to optimum design (Fourth edition). - 2016. - P. 707-738.

URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ B9780128008065000160

- 26. Ganji B., Heidarian M., Faiz J. Modeling and analysis of switched reluctance generator using finite element method // Original research article. Ain shams engineering journal. - 2015. - V. 6. -№ 1. - P. 85-93.
- Петрушин А.Д., Шевкунова А.В., Кашуба А.В. Оптимизация геометрии зубцовой зоны вентильно-индукторного двигателя //

Вестник ГМУ имени адмирала Ф.Ф. Ушакова. – 2015. – № 1 (10). – С. 27–31.

 Петрушин А.Д., Шевкунова А.В. Экономический эффект от оптимизации геометрии активной части вентильно-индукторного двигателя // Труды РГУПС. – 2015. – № 3 (32). – С. 117–121.

Поступила 20.03.2016 г.

## Информация об авторах

Петрушин А.Д., доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой электрического подвижного состава Ростовского государственного университета путей сообщения.

Шевкунова А.В., аспирант кафедры электрического подвижного состава Ростовского государственного университета путей сообщения.

*Кашуба А.В.*, студент кафедры электрического подвижного состава Ростовского государственного университета путей сообщения. UDC 621.363 + 06

# OPTIMIZATION OF THE SWITCHED-RELUCTANCE MOTOR ACTIVE PART BY THE NELDER-MEAD METHOD

# Alexander D. Petrushin<sup>1</sup>,

alex331685@yandex.ru

# Anastasiya V. Shevkunova<sup>1</sup>,

nastya3051990@mail.ru

### Alexander V. Kashuba<sup>1</sup>,

kashuba-av@mail.ru

#### <sup>1</sup> Rostov State Transport University,

2, Rostovskogo Strelkovogo Polka Narodnogo Opolcheniya square, Rostov-on-Don, 344038, Russia.

The relevance of the work relates to the important practical problems for oil industry, such as improving the efficiency of oil extraction, the reliability of equipment and reduction of operating costs. In this regard, the paper considers the issues of optimization of active part of the switched-reluctance motor, which has several advantages compared to asynchronous motors and synchronous with permanent magnets which are applied in oil industry. The main advantages of the switched-reluctance motor are efficiency and reliability. For further improvement of its specific indicators and economic efficiency the authors have applied the Nelder–Mead method, which allows in the given dimensions increasing the electromagnetic torque of the motor by optimizing the geometry of the active part. It is important for a submersible pump having strict size constraints. At directed drilling of a well with high curvature the application of the motor of this type allows implementing fully its advantages.

The main aim of the study is to analyze the basic design techniques for the switched-reluctance drives and to optimize the active part of the switched-reluctance motor for increasing the average value of the electromagnetic torque.

**The methods used in the study.** Magnetic field was calculated by the finite element method, embedded in the program for calculating and visualizing the electromagnetic processes FEMM 4.2; the area under the curve of the electromagnetic torque was calculated by numerical integration of this curve by the method of trapezoids. The authors used the deterministic Nelder–Mead method (simplex), which relates to the methods of unconditional optimization of functions of several variables and does not use the derivative (gradient) function.

**The results.** The authors analyzed the basic methods of designing the switched-reluctance drive and developed the software of automated design of the switched-reluctance motor in MATLAB environment. This software help form the geometrical figures of tooth area of the motor. The magnetic field was calculated in the program FEMM 4.2. The authors implemented the optimization algorithm for calculating the average value of the electromagnetic torque based on the Nelder–Mead method (deformable polyhedron). It allows improving significantly the switched-reluctance motor performance.

#### Key words:

Switched-reluctance motor, design, stator, rotor, tooth area, electromagnetic torque, optimization, Nelder-Mead method.

#### REFERENCES

- 1. Kamaletdinov R.S. *Povyshenie ehffektivnosti raboty skvazhinnykh nasosov putem primeneniya ventilnykh pogruzhnykh ehlektrodvigateley*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Improving the efficiency of submersible pumps by application of valve submersible motors. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2007. 28 p.
- Santalov A., Perelman O., Rabinovich A., Poshvin E., Koshelev S., Khotsyanov I. Pogruzhnye ventilnye elektrodvigateli [Submersible brushless motors]. *Neftegazovaya vertikal*, 2011, no. 12, pp. 58-65.
- Sipaylov V.A. Optimizatsiya rezhimov raboty ustanovok elektrotsentrobezhnykh nasosov mekhanizirovannoy dobychi nefti. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Optimization of operation modes of electric mechanical oil pumps installations. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2009. 19 p.
- Ptakh G.K. Ventilno-induktorny reaktivny elektroprivod sredney i bolshoy moshchnosti: zarubezhny i otechestvenny opyt [Switched reluctance electric drive jet medium and high power: foreign and domestic experience]. *Electrical engineering: network electronic scientific journal*, 2015, vol. 2, no. 3, pp. 23–33. Available at: http://electrical-engineering.ru/issues/2015/2015–3.pdf (accessed 17 February 2016).
- Shcherbakov V.G., Petrushin A.D. Tyagovye elektricheskie mashiny [Traction electrical machines]. Moscow, Educational and methodical center by training on railway transport, 2015. 643 p.

- Anwar M.N. Radial force calculation and acoustic noise prediction in switched reluctance machines. *IEEE Ttransactions on industry applications*, 2000, vol. 36, no. 6, pp. 1589–1597.
- Petrushin A.D., Ilyasova E.E. Evaluation of air gap non-uniformity impact on the magnitude of unilateral forces of attraction of rotor to stator of switched reluctance electric machine. *Vestnik VELNII*, 2011, no. 2, pp. 84–93. In Rus.
- Petrushin A., Tchavychalov M. Influence of sensorless control on the noise of switched reluctance motor drive. *International Journal of Power Electronic and Drive Systems*, 2015, vol. 6, no. 3, pp. 433–438.
- Petrushin A., Tchavychalov M., Miroshnichenko E. The Switched reluctance electric machine with constructive asymmetry. *International Journal of Power Electronics and Drive System*, 2015, vol. 6, no. 1, pp. 86–91.
- Chuang Tzu-Shien. Acoustic noise reduction of a 6/4 SRM drive based on third harmonic real power cancellation and mutual coupling flux enhancement. *Energy Conversion and Management*, 2010, vol. 51, no. 3, pp. 546-552.
- Bösing M. Acoustic modeling of electrical drives. Noises and vibration synthesis based on force response superposition. Diss. Aachen, 2013. 208 p.
- 12. Kopylov I.P. *Proektirovanie elektricheskikh mashin* [Design of electrical machines]. Moscow, Yurait Publ., 2012. 767 p.
- 13. Goldberg O.D. *Proektirovanie elektricheskikh mashin* [Design of electrical machines]. Moscow, Higher school Publ., 2006. 430 p.

- Gollandtsev Yu.A. Uravneniya ventilnogo induktorno-reaktivnogo dvigatelya pri odinochnoy kommutatsii faz [Equation of switched reluctance jet engine with single switching phases]. *Electrical technology*, 2003, no. 7/03, pp. 45–51.
- Miller T.J.E. Optimal design of switched reluctance motors. *IEEE Transactions on industrial electronics*, February, 2002, vol. 49, no. 1, pp. 15-27.
- Krishnan R. Switched reluctance motor drives. Modeling, simulation, analysis, design, and applications. Virginia, the Bradley Department of Electrical and Computer Engineering, 2001. 416 p.
- Low T. An Approach to Design and Simulation of Fraction Horse Power (FHP) Switched Reluctance Drive. *Proc. ICEM-94*, D.7 Machines, 2013, vol. 4, pp. 145–150.
- Bychkov M.G. Ehlementy teorii ventilno-induktornogo elektroprivoda [Elements of the theory of switched reluctance electric drive]. *Elektrichestvo*, 1997, no. 8, pp. 35–44.
- Kuznetsov V.A., Kuzmichev V.A. Ventilno-induktornye dvigateli [Switched reluctance motors]. Moscow, Moscow power engineering Institute Publ., 2003. 70 p.
- Jian L., Ronghai Q., Zhichu C., Yun-Hyun C. Optimization of energy conversion loop in switched reluctance motor for efficiency improvement. J. Electr. Eng. Technol., 2013, vol. 8, no. 3, pp. 565-571.
- Shevkunova A.V. On the issue of designing switched-reluctance motor. Proceedings of Rostov State Transport University, 2015, no. 2 (31), pp. 117-121. In Rus.
- Proektirovanie ventilnykh induktornykh dvigateley [Design of switched-reluctance motors]. Moscow, Moscow power engineering Institute Publ., 2005. 56 p.

- Kozachenko Yu.V. Chislennye metody. Ispolzovanie MATLAB [Numerical methods. Using MATLAB]. Moscow, Williams Publ., 2001. 720 p.
- 24. Gorshkov Yu.E. Brief analysis and choice of the method for optimizing the parameters of arcing chamber in circuit breakers. *Modern problems of science and education*, 2014, no. 1, 8 p. Available at: http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=11830 (accessed 15 February 2016). In Rus.
- 29. Arora J.S. Global optimization concepts and methods. Introduction to optimum design (Fourth edition), 2016, pp. 707-738. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ B9780128008065000160
- 30. Ganji B., Heidarian M., Faiz J. Modeling and analysis of switched reluctance generator using finite element method. *Original research article. Ain shams engineering journal*, 2015, vol. 6, no. 1, pp. 85–93.
- Petrushin A.D., Shevkunova A.V., Kashuba A.V. Optimizatsiya geometrii zubtsovoy zony ventilno-induktornogo dvigatelya [Optimization of the geometry of tooth area of switched-reluctance motor]. Bulletin of the state marine University named after Admiral F.F. Ushakov, 2015, no. 1 (10), pp. 27–31.
- Petrushin A.D., Shevkunova A.V. Economic effect of optimizing geometry of the active part of the switched-reluctance motor. *Proceedings of Rostov State Transport University*, 2015, no. 3 (32), pp. 117–121. In Rus.

Received: 20 March 2016.

#### Information about the authors

Alexander D. Petrushin, Dr. Sc., professor, Head of the department, Rostov State Transport University.

Anastasiya V. Shevkunova, postgraduate student, Rostov State Transport University.

Alexander V. Kashuba, student, Rostov State Transport University.

УДК 552.086; 552.581

# РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ДИАТОМИТОВ ИРБИТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

# Смирнов Павел Витальевич,

geolog.08@mail.ru

Научно-образовательный центр «Геология нефти и газа» Тюменского индустриального университета, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38.

**Актуальность.** Ирбитское месторождение диатомитов является одним из крупнейших в России и Зауралье, но на данный момент используется для производства товаров с низкой добавленной стоимостью. Несмотря на долгую историю промышленной эксплуатации, комплексные исследования вещественного состава диатомитов никогда не осуществлялись, проводилось изучение химических и минералогических свойств данных пород. Детальное изучение вещественного состава диатомитов позволит планировать их использование в новых высокотехнологичных отраслях промышленности.

**Цель работы:** комплексные исследования вещественного состава диатомитов Ирбитского месторождения для определения перспектив расширения сферы их использования.

**Методы исследований:** полевые исследования, рентгеноструктурный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, инфракрасная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, дифференциальный термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, литолого-петрографический анализ.

**Результаты.** Изучен вещественный состав диатомитов Ирбитского месторождения с применением современных инструментальных методик. Диатомит в основной массе сложен рентгеноаморфным опалом и α-кварцем с малым присутствием кристобалита и характеризуется высокой степенью однородности по химическому и минералогическому составу. Мелкие фракции преимущественно глинистые по составу, что позволяет планировать очистку породы за счет их удаления. Приуроченность наибольших содержаний металлов к фракциям менее 0,005 мм может приниматься во внимание при планировании технологических операций по обогащению породы. Наличие набухающих глинистых минералов определяет необходимость поддержания соотношения твердой фазы к жидкой в достаточно высоких пределах для обеспечения достаточной подвижности суспензии при перемешивании в процессе выщелачивания. Общее содержание основных микроэлементов не препятствует использованию диатомитов для производства фильтровальных материалов, наполнителей, катализаторов, а высокие содержания диоксида кремния позволяют рассматривать диатомит как перспективное сырье для огнеупоров, шлифовальных материалов, а также диатомовых концентратов высокой чистоты, сырья для химической, фармацевтической и стекольной промышленности.

#### Ключевые слова:

Опал-кристобалитовые породы, диатомит, Ирбит, ирбитская свита, Зауралье, литология.

#### Введение

Опал-кристобалитовые породы традиционно рассматриваются в качестве минерального сырья, востребованного в различных отраслях промышленности: химической [1, 2], нефтегазовой [3], пищевой [4, 5], строительных материалов [6–10], фильтровальных материалов [11–13] и катализаторов [14, 15] и сельском хозяйстве [16, 17]. Значительный набор полезных свойств опал-кристобалитовых пород и многообразие возможных областей применения во многом определяют устойчивую тенденцию к увеличению спроса на данный вид сырья на мировом рынке. Так, по данным Геологической службы США добыча диатомитов в мире увеличилась с 1,660 тыс. т в 1990 г. до 2,360 тыс. т в 2014 г. [18].

Территория среднего Зауралья в пределах Челябинской, Свердловской и Курганской областей характеризуется значительными запасами опалкристобалитовых пород – эоценовых диатомитов, опок и трепелов серовской и ирбитской свит [19]. Данные отложения формируют поверхностный покров обширной территории восточного склона Урала и Зауралья [19–21].

Одним из крупнейших месторождений не только в регионе, но и в России, является Ирбитское месторождение диатомита. Данное месторождение, расположенное непосредственно в черте г. Ирбита, было открыто по результатам комплексных геолого-разведочных работ в 30-40-х гг. XX в. и в дальнейшем неоднократно становилась объектом поисково-оценочных работ для подсчета и уточнения запасов [22]. Установленная в ходе проведенных работ диатомитовая толща сложена породами раннеэоцеонового возраста и хорошо выдержана на значительной площади.

Необходимо отметить, что Ирбитское месторождение исторически рассматривалось в первую очередь как сырьевая база для производства легковесного строительного кирпича [23]. Соответственно, проводимые ранее исследования ограничивались изучением общего химического и минерального составов и проведением специализированных технологических испытаний, направленных на уточнение возможностей практического использования пород [24-26]. Общие характеристики минерального состава и физических свойств диатомитов Ирбитского месторождения содержатся в работах У.Г. Дистанова и П.П. Генералова [19, 20]. В настоящее время диатомиты Ирбитского месторождения используются в производстве теплоизоляционных и фильтровальных материалов.

Детальное изучение диатомитов Ирбитского месторождения может стать теоретической основой для совершенствования методов их переработки и расширения потенциальных сфер использования. Комплексный подход к изучению механизмов и процессов, лежащих в основе формирования структуры и свойств природных материалов, предложенный А.Е. Ферсманом, позволяет рассматривать возможность создания новых прогрессивных технологий в строительном и техническом материаловедении, основанных на глубокой химической переработке минерального сырья [27], что особенно актуально для опал-кристобалитовых пород.

### Объекты и методы исследований

Материалом для исследований послужили 7 образцов диатомита Ирбитского месторождения, расположенного на юго-восточной окраине г. Ирбита Свердловской области, в 2 км юго-восточнее железнодорожной станции Ирбит (рис. 1). Породы отобраны в окрестностях горы Пушкаревой (г. Ирбит) с глубины 2,5 м с зачищенной стенки карьера.

Ирбитское месторождение представляет собой крупную пластообразную залежь диатомитов. Мощность диатомитов в пределах месторождения не подвергается существенному изменению. По основным физическим свойствам исследованные диатомиты идентичны диатомитам других месторождений Зауралья [19]. Макроскопически порода светло-серого цвета с желтоватым оттенком, слабосцементированная, лёгкая, при растирании пыльная, пачкает руки, липнет к языку, при взаимодействии с HCl реакции не наблюдается.

Физические свойства (гранулометрический состав, прочность, плотность и пластичность) диатомитов Зауралья подробно описаны в работе П.П. Генералова [20]. По гранулометрическому составу основную массу породы составляют 0,05-0,01 мм 4 фракции: 10-49%, 0,01-0,005 мм - 16-32 %, 0,005-0,001 мм -18–45 %, <0,001 мм – 15–34 %. Более крупные зерна содержатся в количествах от долей процента до первых процентов. В классификации сырья по содержанию фракции <0,001 мм порода относится к низко- и среднедисперсным; по огнеупорности к тугоплавким, а по степени спекания – к группе неспекающегося сырья. Воздушно-сухие образцы диатомитов, помещенные в воду, распадаются почти мгновенно, превращаясь в суспензию. Исследуемые диатомиты при замешивании с водой образуют довольно вязкие суспензии вследствие значительного содержания набухающих глинистых минералов. Объемная плотность в куске составляет 0,84-1,1, в порошке - 0,5-0,56 г/см<sup>3</sup>, минеральная – 2,19–2,40 (до 2,55) г/см<sup>3</sup>. Удельная поверхность диатомитов в естественном состоянии 30,4-47,0 м²/г. В абсолютно сухом состоянии диатомиты имеют прочность 4-6 МПа, в водонасыщенном - 0,1-0,6 МПа. Коэффициент теплопроводности 0,098-0,202 %. По степени пластичности исследуемые породы относятся к группе умеренно-пластичного сырья – число пластичности варьирует от 7,8 до 13,9 [20].



 Рис. 1.
 Обзорная карта Ирбитского месторождения: 1 – расположение Ирбитского месторождения; 2 – карьер

 Fig. 1.
 Overview map of Irbit deposit: 1 is the location of Irbit deposit; 2 is the quarry

Отобранные пробы были проанализированы с помощью современных инструментальных методик: рентгеноструктурного анализа, рентгенофлуоресцентного анализа, инфракрасной спектроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, сканирующей электронной микроскопии, литолого-петрографического анализа. Кроме того, диатомит был разделен на 4 фракции (0,05-0,01 мм, 0,01-0,005 мм, 0,005-0,001 мм, <0,001 мм), для каждой из которых определен минеральный и элементный состав. Исследования общего химического, элементного и минерального составов были выполнены в Центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований Института геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск), микроскопические исследования и термический анализ - на базе ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет» и ООО «ЗапСибГЦ» (г. Тюмень).

Элементный анализ геологических образцов выполнен методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в Аналитическом центре Института геологии и минералогии СО РАН. Для переведения в раствор определяемых элементов применяли сплавление образцов с метаборатом лития в платиновых тиглях при температуре 1050 °C в муфельной печи. Полученные плавы растворяли в разбавленной HNO<sub>3</sub> с добавлением следовых количеств HF, непосредственно перед выполнением ИСП-МС измерений растворы разбавляли с добавлением внутреннего стандарта. Необходимый уровень кислотности при растворении плава и выполнении всех стадий разбавления был установлен экспериментально и поддерживался на уровне 4 % HNO<sub>3</sub> [28, 29]. Все измерения выполнены на ИСП масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT производства Finnigan Mat. Элементы Be, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th, U определены в низком разрешении, т. к. на них нет существенных наложений; элементы Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga – в среднем разрешении для отделения спектральных помех. Учет наложений оксидов бария на европий проводили на основе выполненных модельных экспериментов. Расчет концентраций выполнен по внешней градуировке в сочетании с внутренним стандартом. Правильность разработанной методики подтверждена сравнением полученных результатов для стандартных образцов BCR-1, JG-1A, СГД-1А с аттестованными значениями. Погрешность анализа не превышает 10 %. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ проб выполнялся на рентгеновском спектрометре ARL-9900-XP производства Applied Research Laboratories. Анализируемая проба высушивалась при 105 °С в течение 1,5 часов, затем прокаливалась при 960 °C в течение 2,5 часов и смешивалась с флюсом (66,67 % тетрабората лития, 32,83 % метабората лития и 0,5 % лития бромистого) в соотношении 1:9 (общий вес смеси составляет 5 г). Смесь плавилась в платиновых тиглях в индукционной печи Lifumat-2,0-Ох. Для контроля правильности анализа использовались государственные стандартные образцы состава горных пород. Рентгенофазовый анализ проб выполнялся на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA производства Thermo Scientific ARL Products. Образцы истирались в спирте в агатовой ступке и наносились на стеклянную подложку размером 2×2 см. Толщина препарата составляла ~ 20 мг/см<sup>2</sup>. Образцы были отсканированы в интервале от  $2^\circ$  до  $65^\circ$  ( $2\Theta$  с шагом 0,05°, время сканирования в точке составляло 3 с. Расшифровка рентгеновских дифракционных картин минералов проводилась сопоставлением с эталонными карточками Международной порошковой базы данных - Powder diffraction files (PDF). ИК-спектры регистрировались в диапазоне волновых чисел от 370 до 4000 см<sup>-1</sup> на фурье-спектрометре VERTEX 70 FT IR производства Bruker. Образцы готовились методом прессования таблеток с KBr. Литолого-петрографическое описание проводилось в шлифах, подготовленных по стандартной методике [30].

Отделение фракций и гранулометрический состав тонких фракций определялись при помощи шламового анализатора АДАП. Материал в аппарате разделяется на пять классов крупности. Пределы крупности в каждом классе устанавливаются расходом воды, проходящей через камеры с различным сечением. Для определенной максимальной крупности исходного материала при известной скорости восходящего потока диапазон крупности зерен, оседающих в каждой камере, рассчитывается по номограмме, построенной по формуле Стокса, определяющей скорость оседания частиц.

### Результаты и обсуждение

Основным компонентом химического состава пород является диоксид кремния – среднее содержание достигает 78,02 %, больше половины из которой находится в аморфном состоянии; в подчиненном количестве – полуторные оксиды алюминия и железа (III) (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав диатомита Ирбитского месторождения

Table 1.	Chemical	composit	ion of	Irbit d	deposit	diatomite

SiO <sub>2</sub>	SiO2ам	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Fe_2O_3$	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	$P_2O_5$	BaO	SO₃	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$Cr_2O_3$	NiO	п.п.п.,% LOI, %
78,02	46,29	0,56	7,40	3,61	0,02	1,04	0,28	0,40	1,15	0,05	0,02	<0,03	0,04	0,02	<0,01	7,47

Примечание. Содержания элементов приведены в %. п.п.п. – потери при прокаливании.

Note. Elements content is in %. LOI is loss on ignition.



**Fig. 3.** X-ray diagrams of diatomite fractions: 1 - 0,05 - 0,01; 2 - 0,01 - 0,005; 3 - 0,005 - 0,001; 4 - <0,001 mm

Результаты исследования микроэлементного состава диатомита Ирбитского месторождения представлены в табл. 2.

Таблица 2.	Микроэлементный	состав	диатомита	Ирбитского
	месторождения			

 Table 2.
 Rare and trace elements composition of Irbit deposit diatomite

Элементы	Диатомит	Фракции, мм/Fraction size, mm					
Elements	Diatomite	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	<0,001		
Be	1,54	1,12	1,49	0,96	1,43		
Sc	9,7	8,5	8,9	10,9	12,7		
Ti	0,36	0,42	0,41	0,38	0,38		
V	244	207	206	268	319		
Cr	108	239	147	135	139		
Co	8,7	7,8	8,3	10,8	12,3		
Ni	9,2	14,0	15,9	16,5	35		
Cu	14,0	46	27	28	51		
Zn	72	162	119	130	173		
Ga	9,3	9,9	9,1	9,8	12,2		
Rb	59	67	52	51	62		
Sr	41	103	78	54	59		
Zr	125	293	189	90	97		
Nb	8,1	10,1	8,8	7,2	7,6		
Мо	1,63	4,0	1,73	1,62	2,8		
Sb	0,23	0,26	0,18	0,18	0,29		
Cs	4,0	3,1	2,5	3,3	4,5		
Ва	196	364	283	169	196		
Pb	10,0	28	16,7	16,3	36		
Y	11,7	14,0	13,8	10,2	11,6		
La	13,9	14,3	13,3	11,9	12,8		
Ce	28	28	27	24	26		
Pr	3,3	3,6	3,3	3,1	3,3		
Nd	13,1	13,5	12,6	10,9	12,8		
Sm	2,3	2,7	2,4	2,2	2,7		
Eu	0,48	0,52	0,47	0,49	0,54		
Gd	2,2	2,2	2,1	2,3	2,2		
Tb	0,40	0,32	0,32	0,35	0,35		
Dy	2,1	2,2	2,1	1,72	1,80		
Но	0,38	0,46	0,45	0,37	0,35		
Er	1,05	1,32	1,37	1,02	1,02		
Tm	0,18	0,21	0,22	0,17	0,17		
Yb	1,17	1,35	1,40	1,09	1,09		
Lu	0,18	0,21	0,21	0,16	0,16		
Hf	3,1	7,5	4,6	2,2	2,4		
Та	0,66	0,66	0,63	0,57	0,51		
Th	5,2	4,1	3,6	3,6	4,3		
U	1,37	1,51	1,29	1,18	1,21		

Примечание. Содержания элементов приведены в мг/т; Ті – в %.

Note. Elements content is in mg/t; Ti is in %.

По содержанию SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaO диатомит Ирбитского месторождения относится к высококондиционному сырью и не уступает по качеству диатомитам других крупных месторождений Поволжья, Урала и Западной Сибири.

Присутствие рентгеноаморфной фазы в диатомите отмечается по наличию пика в интервале углов примерно  $20^{\circ}-26^{\circ}$  (рис. 2). Отмечены также рефлексы  $\alpha$ -кварца, ему принадлежит наиболее интенсивная линия рентгенограммы с 3,34 Å, а также ряд других линий средней и слабой интенсивности. Также присутствуют разупорядоченный смектит, малая примесь слюды, плагиоклаза, каолинита, следы КПШ, возможно ярозита. Общее содержание минеральных фаз диоксида кремния – 77,9–78,6 %.

Рентгенограммы фракций приведены на рис. 3. В то время пока крупные фракции (0,05–0,01 мм, 0,01–0,005 мм) сложены, главными образом, аморфным кремнеземом, в мелких фракциях (фракция 0,005–0,001 мм, <0,001 мм) основными фазами являются разупорядоченный смектит, примесь кварца, слюды, следы каолинита, плагио-клаза, КПШ; аморфная фаза присутствует незначительно.



Рис. 4. ИК-спектры диатомита и его фракций

*Fig. 4. IR-spectra of diatomite and its fractions* 

В ИК-спектрах всех образцов (рис. 4) наблюдается ряд полос, обусловленных валентными и де-



Рис. 5. Термические кривые диатомита Ирбитского месторождения

Fig. 5. Thermal curves of diatomite from Irbit deposit

формационными колебаниями Si-O-Si-связей и ОН-групп. Наиболее интенсивная полоса асимметричных валентных колебаний Si-O-Si-связей находится в области 1105 см<sup>-1</sup>. ИК-спектры кварца, аморфного кремнезема, диатомита, кристобалита, тридимита сходны и имеют наиболее интенсивную полосу в области 1170-1093 см<sup>-1</sup>. Для кварца характеристическим является менее интенсивный дублет ~780, 798 см-1, и присутствие полосы ~695 см<sup>-1</sup>, для кристобалита – наличие полос поглощения в области 1200 и 625 см<sup>-1</sup>, для тридимита – присутствие полосы поглощения в области 560-580 см<sup>-1</sup>. Для диатомита характерны следующие полосы: интенсивная – около 1093 –1100 см<sup>-1</sup>; слабые – в областях 951 см<sup>-1</sup>, 804 см<sup>-1</sup>, 550 см<sup>-1</sup>, 469 см<sup>-1</sup>. Пики в областях 3440 см<sup>-1</sup>и 1637 см<sup>-1</sup> принадлежат валентным и деформационным полосам ОН-групп молекул воды. Также наблюдается слабая полоса ~695 см<sup>-1</sup>, что говорит о присутствии кварца. Кроме того, в области валентных колебаний OH-связей наблюдаются узкие полосы ~3622 и 3695 см<sup>-1</sup>, первая из которых характерна для ИК-спектров слюды, каолинита и смектита, вторая – для смектита и каолинита.

Во всех фракциях помимо диатомита присутствуют кварц (дублет ~780, 798 см<sup>-1</sup> и полоса ~695 см<sup>-1</sup>) и глинистые минералы – смектит (полоса валентных колебаний ОН-связей ~3622 и 3695 см<sup>-1</sup>), слюда (полоса ~3622 см<sup>-1</sup>) и каолинит (полосы ~3622 и 3695 см<sup>-1</sup>) с небольшими вариациями в количественном соотношении. Различное количество кварца и глинистых минералов с с одной стороны определяет сдвиг полосы асимметричных валентных колебаний Si-O-Si-связей, с другой – форму полосы в области 400–600 см<sup>-1</sup>.

По данным термического анализа (рис. 5), в низкотемпературной области в интервалах температур 89,5–103,3 °С и 103,9–360,0 °С фиксируются потери поверхностной и адсорбционной воды; в интервале 360,0–770,0 °С – потери структурной воды в опале и глинистых минералах, частичное изменение или полное разрушение структуры последних. В этом же интервале температур  $\beta$ -кварц переходит в  $\alpha$ -кварц. Небольшие потери указывают на то, что опал в определенной мере раскристаллизован. Дальнейшая потеря веса связана с выделением CO<sub>2</sub>.

По данным литолого-петрографического анализа (рис. 6), структура породы биоморфная, тонкозернистая, пелитоморфная. Диатомит обладает тонкой горизонтальной, биотурбационной текстурой. Биотурбационная текстура породы выражена нарушениями горизонтальной текстуры, присутствием вертикальных ходов роющих организмов, заполненных терригенным материалом, а также обособленных округлых и овальных образований окрашенных в жёлтый цвет, видимо, за счёт оксидов железа.



**Рис. 6.** Разнообразие биоморфных структур Ирбитского диатомита. Левый нижний рисунок: слева направо (в красных рамках): 1 – спикула губки; 2 – створка диатомовой водоросли, внутри которой прокрасившееся смолой и ничем не заполненное пустотное пространство; 3 – зерно пирита; 4 – глауконит; 5 – включения гематита в зерне глауконита

*Fig. 6.* Variety of biomorphic structures of Irbit diatomite: 1 is the spicule sponge; 2 is the diatom frustule, inside which there is a resin painted void; 3 is the pyrite grain; 4 is the glauconite; 5 are the hematite inclusions in glauconite grain

Порода сложена на 95 % диатомовыми водорослями с хорошей степенью сохранности. В основном это мелкие размером от <0,005 до  $0,037 \times 0,059$  мм обломки и целые прозрачные створки со следами частичного растворения (рис. 6). Предполагается, что они состоят из опала и опал-кристобалита.

Следует отметить, что видовой состав диатомовых водорослей довольно богат и разнообразен. Среди них наиболее четко диагностируются роды Pyxidicula и Triceratium. Диатомовые в массе соответствуют зоне Coscinodiscus payeri нижнего эоцена (определения Т.В. Орешкиной, ГИН РАН) [31]. Характерны Pyxidicula moelleri (A. Schmidt) Strelnikova et Nikolaev, Coscinodiscus payeri Grunow, Moisseevia uralensis (Jouse) Strelnikova, Stephanopyxis turris (Greville in Gregory) Ralf in Pritchard, Grunowiella gemmata (Grunow) Van Hearck, P. grunowii Gleser, P. polaris (Grunow) Gleser, Anuloplicata concentrica (Grunow) Gleser, A. ornata (Grunow) Gleser, Stephanopyxis edita Jouse, Trinacria excaváta Heiberg, T. regina Heiberg, T. heibergii Kitton, Stellarima microtrias (Ehrenberg) Hasle et Sims, Vallodiscus lanceolatus Suto, Costopyxis broschii (Grunow) Strelnikova et Nikolaev, Pseudotriceratium chenevieri (Meister) Gleser, Soleum exsculptum Heiberg. Силикофлагеллаты представлены Dictyocha deflandrei Frenguelli, D. praecarentis Bukry, Naviculopsis robusta Deflandre, N. foliacea Deflandre, N. constricta (Schulz) Frenguelli. Помимо диатомовых водорослей в образце присутствуют единичные спикулы кремневых губок, раковины радиолярий.

На терригенный материал приходится ~5-7 % от площади. Терригенный материал представлен угловатыми, полуокатанными, изометричными и удлинёнными зёрнами кварца (значительно преобладают), полевыми шпатами размером от <0,005 до 0,076 мм. Зёрна кварца чистые, с точечными пылеватыми включениями, микротрещиноватые, с включениями иголочек гидрослюды. На отдельных зёрнах наблюдаются очень тонкие прерывистые регенерационные каёмки. Присутствуют единичные слабо пелитизированные зёрна полевых шпатов, представленные исключительно только кислыми плагиоклазами. Иголочки гидрослюды имеют размер 0,006×0,065 мм и меньше, обладают жёлтой интерференционной окраской, являются гидратированным мусковитом. Терригенный материал неравномерно распределен в породе, что в значительной степени обусловлено жизнедеятельностью роющих организмов.

Порода сцементирована аморфным опалом, имеющим обычно микроглобулярное строение. Количество цемента варьирует в довольно широких пределах, но содержание его в диатомитах достоверно установить не представляется возможным. Предполагается, что связующим (цементирующим) материалом служат очень мелкие, возможно, перетёртые обломки диатомовых водорослей размером 0,001–0,005 мм и менее с незначительной примесью и без неё глинистых минералов, а также аутигенный кремнезём, глинистые минералы каолинит, хлорит и гидрослюда.

В цементе постоянно присутствует неравномерно распределенный глинистый материал. Содержание глинистых минералов невелико, представлены они чешуйками каолинита, хлорита. Также в образце содержится глауконит, зёрна которого зеленовато-желтого, жёлтого цвета, округлой формы, в которых нередко в виде включений содержатся биогенный кремнезём, часто в виде микроскопических обломков диатомовых водорослей, микроскопические зёрна кварца, микровключения оксидов железа; последние дополнительно придают зёрнам глауконита красноватый и желтоватый оттенок. Встречаются зёрна с пустыми ничем не заполненными трещинами синерезиса. Размеры зёрен в поперечнике составляют от 0,013 до 0,073 мм. Встреченные зерна глауконита демонстрируют признаки частичного разложения с выделением гидрооксидов железа. Аутигенные минералы представлены пиритом, гематитом, лимонитом, кремнезёмом. Среди акцессорных минералов были идентифицированы цоизит, сфен, циркон, минералы группы эпидота, турмалин. В некоторых шлифах встречены полосы диатомита глинистого.

При исследованиях под электронным микроскопом устанавливается хорошо выраженная биоморфная структура – породы сложены в основном обломками и целыми панцирями диатомей размером от нескольких до 30–70 мкм, с примесью радиолярий и спикул губок (рис. 7).

Органические остатки выполнены рентгеноаморфным опалом с некоторыми признаками его частичной кристаллизации в кристобалит. По данным микрозондового анализа, в кремнистой массе другие минералы определяются слабо. Местами диагностируются зерна кварца, полевых шпатов; глинистые частицы относительно редки, присутствуют в виде глинистой рубашки на биокремнистом материале, что устанавливается по спектрам. Нередко обломки, которые внешне выглядят как зерна глинистых минералов, дают спектры с преимущественным содержанием диоксида кремния. По всей видимости, они принадлежат мелкому диатомовому детриту. При этом биокремнистые фоссилии лучшей сохранности характеризуются повышенными содержаниями (до 98–100 %) SiO<sub>2</sub>.

### Заключение

Настоящие исследования вещественного состава Ирбитского диатомита по набору использованных инструментальных методик являются одними из наиболее полных для такого рода объектов в России.

Для изученных диатомитов характерна высокая степень однородности по химическому и минералогическому составу. Основными компонентом породы является  $SiO_2$ , который представлен рентгеноаморфным опалом и  $\alpha$ -кварцем с малым присутствием кристобалита. Порода всегда содержит адсорбированную воду, что характерно для кремнистых пород [32] и устанавливается по данным инфракрасной спектрометрии. Диатомит сложен диатомовым комплексом *Coscinodiscus payeri*, который представлен диатомеями с относительно толстыми клеточными оболочками, т. е. с высокими содержаниями диоксида кремния (в отличие от



Рис. 7. Микроскопическое строение и результаты микрозондового анализа

*Fig. 7. Microscopic structure and results of microprobe analysis* 

более пористых, но относительно тонкостенных *Melosira*).

Преимущественно глинистый состав и приуроченность наиболее высоких содержаний металлов к фракции менее 0,005 мм может приниматься во внимание при планировании технологических операций по обогащению породы. При этом эффективным является применение промывки постоянным потоком воды, так как классификация не позволяет получать разнородные по составу фракции [33].

Наличие набухающих глинистых минералов определяет необходимость поддержания соотношения твердой фазы к жидкой в достаточно высоких пределах для обеспечения подвижности суспензии при перемешивании в процессе выщелачивания (например, при производстве строительных и теплоизоляционных материалов).

Комплекс выполненных исследований позволяет рассматривать диатомиты Ирбитского месторождения как перспективное сырье для огнеупоров, шлифовальных материалов, диатомовых концентратов высокой чистоты, а также для химической, фармацевтической и стекольной промышленности. Общее содержание основных микроэлементов не препятствует использованию диатомитов для производства фильтровальных материалов, наполнителей и катализаторов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ghosh B., Agrawal D.C., Bhatia S. Synthesis of zeolite. A from calcined diatomaceous clay: optimization studies // Industrial and Engineering Chemistry Research. 1994. V. 33. № 9. P. 2107–2110.
- Li M., Wu Z., Kao H. Study on preparation and thermal properties of binary fatty acid/diatomite shape-stabilized phase change materials // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2011. V. 95. № 8. P. 2412-2416.
- Шаталов Д.А. Разработка технологии и материалов для ремонтно-изоляционных работ при расконсервации скважин: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Тюмень, 2011. – 23 с.
- Применение отбеливающих земель на основе диатомита для отбелки растительных масел / Е.А. Бутина, Е.О. Герасименко, А.А. Стрыженок, С.В. Шабашева, Е.А. Никифоров, Ю.А. Убаськина, Т.Д. Барановская // Масла и жиры. – 2012. – Т. 131. – № 2. – С. 17–19.
- Preparation of filter aids based on diatomites / S. Martinovic, M. Vlahovic, T Boljanac., L. Pavlovic // International Journal of Mineral Processing. - 2006. - V. 80. - № 2-4. - P. 255-260.
- Строительные материалы на основе опаловых пород / С.С. Радаев, О.И. Селезнева, Н.З. Рясная, М.В. Зимакова // Вестник ЮУрГУ. Серия: Строительство и архитектура. 2010. Т. 191. – № 15. – С. 11–12.
- Диатомит кремнеземосодержащий материал для стекольной промышленности / В.Е. Маневич, Р.К. Субботин, Е.А. Никифоров, Н.А. Сеник, А.В. Мешков // Стекло и керамика. – 2012. – № 5. – С. 34–39.
- The physical and mechanical properties of composite cements manufactured with calcareous and clayey Greek diatomite mixtures / D. Fragoulis, M.G. Stamatakis, D. Papageorgiou, E. Chaniotakis // Cement and Concrete Composites 2005. V. 27. № 2. P. 205-209.
- Degirmencia N., Yilmazb A. The use of raw and calcined diatomite in cement production // Construction and Building Materials. - 2009. - V. 23. - № 1. - P. 284-288
- Karaman S., Oztoprak B., Sisman C.B. Usage Possibilities of Diatomite in the Concrete Production for Agricultural Buildings // Journal of Basic & Applied Sciences. – 2015. – V. 11. – P. 31–38.
- Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: a kinetic and equilibrium study / N. Caliskan, A.R. Kul, S. Alkan, E.G. Sogut, I. Alacabey // Journal of Hazardous Materials. - 2011. - V. 193. - P. 27-36.
- Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils / X. Ye, S. Kang, H. Wang, H. Li, Y. Zhang, G. Wang, H. Zhao // Journal of Hazardous Materials. - 2015. - V. 289. - P. 210-218.
- Tsai W.T., Lai C.W., Hsien K.J. Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching // Journal Colloid Interface Science. – 2006. – V. 297. – P. 749–754.
- 14. Diatomite coated with  $Fe_2O_3$  as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic pollutant / H. Liang, S. Zhou, Y. Chen, F. Zhou, C. Yan // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. -2015. V. 49. P. 105-112.
- Ghasemia M.H., Kowsaria E., Hosseinib S.K. Catalytic activity of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Diatomite earth and acetic acid for the N-acylation of sulfonamides // Tetrahedron Letters. - 2016. - V. 57. -№ 3. - P. 387-391.
- Бочарникова Е.А., Матыченков В.В., Матыченков И.В. Кремниевые удобрения и мелиоранты: история изучения, теория и практика применения // Агрохимия. – 2011. – № 7. – С. 84–96.
- Angin I., Kose M., Aslantas R. Effect of diatomite on growth of strawberry // Pakistan Journal of Botany. - 2011. - V. 43. -№ 1. - P. 573-577.

- Diatomite statistics // Historical statistics for mineral and material commodities in the United States: U.S. Geological Survey Data Series 140. – 2014. URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/ (дата обращения: 31.05.2016).
- Кремнистые породы СССР / под ред. У.Г. Дистанова. Казань: Татарское книжное издательство, 1976. – 412 с.
- Генералов П.П., Дрожащих Н.Б. Опалиты эоцена Западной Сибири // Опалиты Западной Сибири: труды ЗапСибНИГНИ. – Тюмень, 1987. – С. 3–10.
- Смирнов П.В., Константинов А.О. Потенциал постэоценовых отложений среднего Зауралья на кремнистое сырье // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2016. – Т. 25. – № 1 – С. 115–123.
- Волкова Е.К. Диздерев В.В. Отчет о результатах доразведки Ирбитского месторождения диатомитов, проведенной в Ирбитском районе Свердловской области в 1963 г.: геологический отчет / УКСЭ. – Свердловск, 1965. – 63 с. – Геолфонд по УФО. – Инв. № 029532.
- Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С., Погребенков В.М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности: справочное пособие / под ред. проф. Г.Н. Масленниковой. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 332 с.
- 24. Ирбитские диатомиты как потенциальное сырье для синтеза растворимых силикатов / Л.Н. Нажарова, Т.С. Гнусина, А.М. Губайдуллина, Е.Н. Филиппович // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 21. – С. 49–51.
- Перспективы использования диатомитового сырья Свердловской обл. в эмалировочном производстве / О.Р. Лазуткина, А.К. Казак, А.А. Темерева, С.О. Недополз // Стекло и керамика. – 2006. – № 3. – С. 28–29.
- 26. Иванов К.С., Радаев С.С., Селезнева О.И. Диатомиты в технологии гранулированного пеностекла // Стекло и керамика. – 2014. – № 5. – С. 15–19.
- Синергетические принципы создания строительных и композиционных материалов полифункционального назначения / В.И. Верещагин, Л.П. Рихванов, Ю.С. Саркисов, Ю.Ф. Асосков, А.П. Смирнов // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 351. – № 3. – С. 12–15.
- 28. Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИПС-МС) / И.В. Николаева, С.В. Палесский, О.А. Козьменко, Г.Н. Аношин // Геохимия. – 2008. – № 10. – С. 1085–1091.
- 29. Определение основных и примесных элементов в силикатных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после сплавления с LiBO<sub>2</sub> / И.В. Николаева, С.В. Палесский, О.С. Чирко, С.М. Черноножкин // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16. – № 2. – С. 134–142.
- Швецов М. С. Петрография осадочных пород. М.: Недра, 1958. – 412 с.
- Late Paleocene-early Eocene diatoms and dinocysts from biosiliceous facies of the middle Trans-Urals region / G.N. Aleksandrova, T.V. Oreshkina, A.I. Iakovleva, E.P. Radionova // Stratigraphy and geological correlation. - 2012. - V. 20. - № 4. - P. 380-404.
- 32. Убаськина Ю.А. Изучение компонентов воды в диатомите и их влияние на адсорбционные свойства породы // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 4. – С. 143–147.
- 33. Исследование минералогического состава диатомита для его безопасной добычи и применения в промышленности / Ю.А. Убаськина, И.В. Арсентьев, Е.Г. Фетюхина, Ю.А. Коростелева, Т.В. Адаев // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 1. – С. 128–132.

Поступила 01.05.2016 г.

#### Информация об авторах

Смирнов П.В., заместитель директора НОЦ «Геология нефти и газа» Тюменского индустриального университета.

UDC 552.086; 552.581

# RESULTS OF COMPREHENSIVE STUDIES OF DIATOMITE MATERIAL COMPOSITION FROM IRBIT DEPOSIT

## Pavel V. Smirnov,

geolog.08@mail.ru

Tyumen Industrial University, 38, Volodarsky Street, Tyumen, 625000, Russia.

**Relevance of the discussed issue.** Irbit diatomite deposit is one of the largest in the Russian Federation and in Trans-Urals region and it is currently used for production of low value-added goods. Despite the long history of industrial exploration, the comprehensive studies of the material composition of Irbit diatomites were never held, chemical and mineralogical features of these rocks were studied. Lack of information about the material composition of rocks does not allow planning their use in new high-tech industries. Detailed studies of diatomite material composition will allow planning their use in new high-tech industries.

**The main aim** of the research is the comprehensive study of the material composition Irbit diatomite deposits in order to determine the prospects of expanding the scope of their use.

The methods used in the research: field studies, X-ray diffraction, X-ray fluorescence analysis, infrared spectroscopy, and inductively coupled plasma mass spectrometry, differential thermal analysis, scanning electron microscopy, lithological and petrographic analysis. The results. The author has studied material composition of Irbit diatomite deposit using modern instrumental techniques. Generally, diatomite consists of silicon dioxide with signs of its partial crystallization into cristobalite and  $\alpha$ -quartz with a small presence of cristobalite and it is characterized by a high degree of homogeneity of chemical and mineralogical composition. Fine fractions mostly consist of clay that allows planning rock cleaning due to their removal. The association of the largest metal content to less than 0,005 mm fractions can be taken into account when planning rock enrichment. The occurrence of swelling clay minerals defines the necessity to maintain the solid-liquid phase ratio within rather high range to ensure sufficient mobility of the slurry under agitation when leaching. The tolica content allows us to consider diatomite as a promising raw material for refractories, abrasives, as well as diatoms of high purity concentrates, raw materials for chemical, pharmaceutical and glass industry.

#### Key words:

Opal-cristobalite rocks, diatomite, Irbit, irbit formation, Trans-Urals, lithology.

#### REFERENCES

- Ghosh B., Agrawal D.C., Bhatia S. Synthesis of zeolite. A from calcined diatomaceous clay: optimization studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1994, vol. 33, no. 9, pp. 2107-2110.
- Li M., Wu Z., Kao H. Study on preparation and thermal properties of binary fatty acid/diatomite shape-stabilized phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, vol. 95, no. 8, pp. 2412-2416.
- Shatalov D.A. Razrabotka tekhnologii i materialov dlya remontno-izolyatsionnykh rabot pri raskonservatsii skvazhin. Avtoreferat Dis. kand. nauk [Development of technology and materials for repair and insulation work at wells reopening. Cand. Diss. Abstract]. Tyumen, 2011. 23 p.
- Butina E.A., Gerasimenko E.O., Stryzhenok A.A., Shabasheva S.V., Nikiforov E.A., Ubaskina Yu.A., Baranovskaya T.D. Primenenie otbelivayushchikh zemel na osnove diatomita dlya otbelki rastitelnykh masel [Treatment of bleaching diatomite earths for bleaching vegetable oils]. *Masla i zhiry*, 2012, vol. 131, no. 2, pp. 17–19.
- Martinovic S., Vlahovic M., Boljanac T., Pavlovic L. Preparation of filter aids based on diatomites. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, vol. 80, no. 2–4, pp. 255–260.
- Radaev S.S., Seleznyova O.I., Ryasnaya N.Z., Zimakova M.V. Stroitelnye materialy na osnove opalovykh porod [Opaline rockbased building materials]. Bulletin of the South Ural State University. Series «Construction Engineering and Architecture», 2010, vol. 191, no. 15, pp. 11–12.
- Manevich V.E., Subbotin R.K., Nikiforov E.A., Senik N.A., Meshkov A.V. Diatomite – silica material for glass industry. *Glass and Ceramics*, 2012, no. 5, pp. 34–39. In Rus.

- Fragoulis D., Stamatakis M.G., Papageorgiou D., Chaniotakis E. The physical and mechanical properties of composite cements manufactured with calcareous and clayey Greek diatomite mixtures. *Cement and Concrete Composites*, 2005, vol. 27, no. 2, pp. 205–209.
- Degirmencia N., Yilmazb A. The use of raw and calcined diatomite in cement production *Construction and Building Materials*, 2009, vol. 23, no. 1, pp. 284-288.
- Karaman S., Oztoprak B., Sisman C.B. Usage Possibilities of Diatomite in the Concrete Production for Agricultural Buildings. *Journal of Basic & Applied Sciences*, 2015, vol. 11, pp. 31–38.
- Caliskan N., Kul A.R., Alkan S., Sogut E.G., Alacabey I. Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: a kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol. 193, pp. 27–36.
- 12. Ye X., Kang S., Wang H., Li H., Zhang Y., Wang G., Zhao H. Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, vol. 289, pp. 210–218.
- Tsai W.T., Lai C.W., Hsien K.J., Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching. *Journal Colloid Interface Science*, 2006, vol. 297, pp. 749-754.
- 14. Liang H., Zhou S., Chen Y., Zhou F., Yan C. Diatomite coated with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic pollutant. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, vol. 49, pp. 105–112.
- Ghasemia M.H., Kowsaria E., Hosseinib S.K. Catalytic activity of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Diatomite earth and acetic acid for the N-acylation of sulfonamides. *Tetrahedron Letters*, 2016, vol. 57, no. 3, pp. 387–391.

- Bocharnikova E.A., Matychenkov V.V., Matychenkov I.V. Kremnievye udobreniya i melioranty: istoriya izucheniya, teoriya i praktika primeneniya [Silicon fertilizers and ameliorants: the history of study and the theory and practice of application]. Agrokhimiya, 2011, no. 7, pp. 84–96.
- Angin I., Kose M., Aslantas R. Effect of diatomite on growth of strawberry. *Pakistan Journal of Botany*, 2011, vol. 43, no. 1, pp. 573-577.
- Diatomite statistics. Historical statistics for mineral and material commodities in the United States. U.S. Geological Survey Data Series 140, 2014. Available at http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/ (accessed 31 May 2016).
- Distanov U.G. Kremnistye porody SSSR [Siliceous rocks of USSR]. Kazan, Tatarskoe knizhnoe izdatelstvo Publ., 1976. 412 p.
- Generalov P.P., Drozhashchikh N.B. Opality eotsena Zapadnoy Sibiri [Eocene opalite of Western Siberia] *Opality Zapadnoy Sibiri. Trudy ZapSibNIGNI* [Opalite of Western Siberia. Proc. West-Siberian Research Geological Petroleum Institute]. Tyumen, 1987. pp. 3–10.
- Smirnov P.V., Konstantinov A.O. Potentsial posteotsenovykh otlozheniy srednego Zauralya na kremnistoe syre [Siliceous resource potential of the post-Eocene Middle Transurals]. *Geology and mineral resources of Siberia*, 2016, vol. 25, no. 1, pp. 115–123.
- 22. Volkova E.K., Dizderev V.V. Otchet o rezultatakh dorazvedki Irbitskogo mestorozhdeniya diatomitov, provedennoy v Irbitskom rayone Sverdlovskoy oblasti v 1963 g. [Report on the results of additional exploration of Irbitsk diatomite deposits held in Irbit district of Sverdlovsk region in 1963]. Sverdlovsk, Ural Complex Survey Party Publ., 1965. 63 p.
- Solodkiy N.F., Shamrikov A.S., Pogrebenkov V.M. Mineralno-syrevaya baza Urala dlya keramicheskoy, ogneupornoy i stekolnoy promyshlennosti. Spravochnoe posobie [The Urals mineral resources base for ceramic, refractory and glass industries. Handbook]. Tomsk, TPU Publ. house, 2009. 332 p.
- Nazharova L.N., Gnusina T.S., Gubaydullina A.M., Filippovich E.N. Irbitsk diatomite as a potential raw material for synthesis of soluble silicates. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, no. 21, pp. 49–51. In Rus.

- Lazutkina O.R., Kazak A.K., Temereva A.A., Nedopolz S.O. Prospects of using diatomite raw material from Sverdlovsk Region in enamel production. *Glass and Ceramics*, 2006, no. 3, pp. 28–29. In Rus.
- Ivanov K.S., Radaev S.S., Seleznyova O.I. Use of diatomites in granulated foamglass technology. *Glass and Ceramics*, 2014, no. 5, pp. 15–19. In Rus.
- 27. Vereshchagin V.I., Rikhvanov L.P., Sarkisov Yu.S., Asoskov Yu.F., Smirnov A.P. Synergetic principles of developing multifunctional construction and composite materials. *Bulletin* of the Tomsk Polytechnic University, 2009, vol. 351, no. 3, pp. 12–15. In Rus.
- Nikolaeva I.V., Palessky S.V., Kozmenko O.A., Anoshin G.N. Analysis of geologic reference materials for REE and HFSE by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Geochemistry International*, 2008, vol. 46, no. 10, pp. 1016–1022. In Rus.
- Nikolaeva I.V., Palessky S.V., Chirko O.S., Chernonozhkin S.M. Determination of major and trace elements in silicate rocks after fusion with LIBO<sub>2</sub> by inductively coupled mass-spectrometry. *Analitika i control*, 2012, vol. 16, no. 2, pp. 134–142. In Rus.
- Shvetsov M.S. Petrografiya osadochnykh porod [Petrography of sedimentary rocks]. Moscow, Nedra Publ., 1958. 412 p.
- Aleksandrova G.N., Oreshkina T.V., Iakovleva A.I., Radionova E.P. Late Paleocene-Early Eocene diatoms and dinocysts from biosiliceous facies of the middle Trans-Urals region. *Stratigraphy* and *Geological Correlation*, 2012, vol. 20, no. 4, pp. 380–404.
- 32. Ubaskina Yu.A. Study of water components in diatoms and their influence on adsorption properties of rock. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*, 2014, no. 4, pp. 143–147. In Rus.
- 33. Ubaskina Yu.A., Arsentev I.V., Fetyukhina E.G., Korosteleva Yu.A., Adaev T.V. Study of diatomite mineralogical composition for its safe production and industrial use. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*, 2016, no. 1, pp. 128–132. In Rus.

Received: 1 May 2016.

#### Information about the authors

Pavel V. Smirnov, Deputy director, Research Education Center, Tyumen Industrial University.

УДК 551.510.532; 551.501.816

# ПРИМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА СВЕТА ДЛЯ ДИСТАНЦИОННОГО МОНИТОРИНГА АТМОСФЕРЫ В ДИАПАЗОНЕ СПЕКТРА 3–4 МКМ

Романовский Олег Анатольевич<sup>1,2</sup>,

roa@iao.ru

Садовников Сергей Александрович<sup>1</sup>,

sadsa@iao.ru

Суханов Александр Яковлевич<sup>1,3</sup>,

say@iao.ru

Харченко Ольга Викторовна<sup>1</sup>,

olya@iao.ru

Яковлев Семён Владимирович<sup>1,2</sup>,

ysv@iao.ru

- <sup>1</sup> Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1.
- <sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.
- <sup>3</sup> Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 40.

**Актуальность работы** обусловлена необходимостью развития методов и систем дистанционного зондирования атмосферы для обеспечения оперативного мониторинга состояния окружающей среды.

Цель работы: разработка методики планирования и проведения лазерного дистанционного зондирования малых газовых составляющих атмосферы посредством подхода, объединяющего преимущества метода дифференциального поглощения (МДП) и дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии (ДОАС), поиск информативных длин волн в среднем ИК-диапазоне, численное моделирование лидарного зондирования малых газовых составляющих атмосферы на выбранных длинах волн. **Методы исследования:** метод дифференциального поглощения, метод численного моделирования лидарных сигналов. **Результаты.** Исследованы возможности применения лазерной системы с параметрической генерацией света на основе нелинейного кристалла КТІОАSО₄ для лидарного зондирования атмосферы в диапазоне спектра 3−4 мкм. Разработана методика лидарных измерений газовых компонент атмосферы с помощью методов дифференциального поглощения и дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии. Проведена апробация разработанной методики для оценки возможностей лидарного зондирования казовых компонент атмосферы. Представлены результаты моделирования лидарных измерений малых газовых составляющих атмосферы в диапазоне состанования лидарных измерений малых газовых составляющих атмосферы. В составлены результаты моделирования лидарных измерений малых газовых составляющих атмосферы в диапазоне 3−4 мкм, показывающие возможность восстановления лидарного сигнала на вертикальных трассах до 5 км, на горизонтальных трассах до 10 км при зондировании метана, формальдегида, бромоводорода и хлороводорода, используя лазерное излучение с шириной аппаратной функции 2 см<sup>-1</sup>.

**Вывод.** Лазер с параметрической генерацией света на основе нелинейного кристалла КТіОАsO₄ с рабочим диапазоном 3−4 мкм является перспективным источником излучения для дистанционного зондирования рассматриваемых в работе малых газовых составляющих атмосферы на приземных тропосферных трассах с применением разработанной методики.

#### Ключевые слова:

Атмосфера, лидарное зондирование, МДП, ДОАС, газовые составляющие атмосферы, нелинейные кристаллы.

Развитие лазерных бесконтактных методов диагностики среды (атмосфера, океан) требует разработки лазерных источников излучения, способных генерировать излучение в определенном диапазоне длин волн с малым шагом перестройки по частоте. Современные лидары дифференциального поглощения, как правило, позволяют контролировать лишь несколько газовых компонент атмосферы. Используемые в их составе мощные источники излучения, такие как CO<sub>2</sub>, DF (HF) лазеры, имеют ограниченное число спектральных совпадений линий излучения и линий поглощения атмосферных газов [1]. При этом одновременный спектральновременной анализ многочастотного отклика атмосферы в принципе не возможен из-за необходимости перестройки частоты излучения. Этого недостатка лишены ИК фурье-газоанализаторы, однако, из-за отсутствия мощных широкополосных источников когерентного излучения в их составе используются маломощные тепловые источники излучения. Они позволяют проводить лишь интегральные измерения с длиной измерительных трасс до нескольких сот метров с использованием специальных отражателей. Современные источники лазерного излучения для решения задач лидарного зондирования созданы на основе широкодиапазонных ИК молекулярных лазеров, а также параметрических преобразователей частоты на основе нелинейных кристаллов, позволяющих путем генерации обертонов, гармоник, суммарных и разностных частот излучения лазеров перекрыть спектральный диапазон от 2 до 18 мкм. Для перекрытия ближней и средней ИК-областей используется излучение параметрических генераторов света (ПГС) на нелинейных кристаллах [1, 2].

Наземные [3] и самолетные [4] измерения по методу дифференциального поглощения (МДП) использовались для получения вертикальных профилей озона в тропосфере и стратосфере [5, 6], тропосферного водяного пара [7], для картирования сильного загрязнения приземного слоя этаном и NO<sub>2</sub>, определения горизонтального распределения NO<sub>2</sub> в выбросах дизельного двигателя [8]. Также МДП может быть использован в лидарном зондировании метеорологических параметров атмосферы [9–12].

Однако в стандартном МДП должно выполняться требование монохроматичности лазерного излучения. Широкий спектральный профиль лазерного излучения уменьшает эффективный коэффициент поглощения, что снижает чувствительность измерений. Наличие аэрозоля в больших количествах также ведёт к существенным ошибкам МДП. Наконец, проблема стандартных измерений МДП, использующих только две длины волны, означает, что наличие мешающего поглощения сторонними газами не учитывается, что приводит к ошибкам, вызванным неточностью априорного знания коэффициентов поглощения.

Этих недостатков позволяет избежать метод дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии (ДОАС) [13–16]. ДОАС позволяет проводить спектрально разрешенные измерения в широкой полосе, что обеспечивает идентификацию нескольких газов даже в случае перекрывания полос поглощения. Ещё одним преимуществом метода является независимость от аэрозольного и молекулярного рассеяния благодаря технике фильтрации высоких частот, используемой для получения спектров. Однако возможности метода ДОАС для получения вертикальных профилей ограничены, в настоящее время проведены только усреднённые по трассе измерения.

Перспективным путем решения проблемы является метод, сочетающий преимущества обоих методов – пространственное разрешение МДП и идентификацию газов ДОАС. Новый метод использует широкополосное излучение и спектрометр с ПЗСдетектором, что обеспечивает измерение сигналов обратно рассеянного излучения с разрешением как по высоте, так и по длине волны одновременно.

Целью работы является разработка методики лидарного зондирования малых газовых соста-

вляющих (МГС) атмосферы, совмещающей МДП и ДОАС, и ее апробация в численном эксперименте для оценки возможностей лидарного зондирования газового состава атмосферы с помощью созданной лазерной системы на основе ПГС в диапазоне спектра 3–4 мкм.

### Методика лидарного зондирования МГС атмосферы с помощью МДП и ДОАС

Основной принцип действия лидара ДП заключается в том, что часть обратно рассеянного лазерного излучения преобразуется молекулами и аэрозольными частицами при прохождении через атмосферу. Лазерный пучок ослабляется (в соответствии с законом Ламберта-Бера) молекулярным поглощением и молекулярным и аэрозольным рассеянием. Таким образом, сигнал, зарегистрированный детектором, является функцией этого ослабления, доли обратно рассеянных фотонов, длины пути и мощности лазерного излучения. Сигнал  $P_R$  из рассеивающего слоя толщиной  $\Delta z$  можно представить в виде

$$P_{R}(z,\lambda) = P_{0}(\lambda) \frac{A_{D}}{z^{2}} \eta(\lambda) O(z) \Delta z \beta(z,\lambda) e^{-2\tau(z,\lambda)}, \quad (1)$$

где  $P_0(\lambda)$  — мощность лазерного излучения;  $A_D$  — площадь приемного телескопа; O(z) — область перекрытия между лазерным лучом и полем зрения приемника;  $\beta(z,\lambda)$  — объемный коэффициент обратно рассеянного излучения;  $\eta(\lambda)$  — эффективность приемо-передающей системы;  $\Delta z$  — пространственное разрешение по трассе зондирования;  $\tau(z,\lambda)$  — объемный коэффициент ослабления.

МДП заключается в определении концентрации атмосферного газа по разнице лидарных сигналов на длинах волн оп- и off- с разным молекулярным поглощением. Концентрация исследуемого газа определяется следующим образом:

$$n(z) = \frac{1}{2\Delta\sigma_{abs}\Delta z} \ln\left(\frac{P_R(z,\lambda_{on})P_R(z+\Delta z,\lambda_{off})}{P_R(z,\lambda_{off})P_R(z+\Delta z,\lambda_{on})}\right), \quad (2)$$

где  $\Delta \sigma_{abs}$ - сечение поглощения.

Это выражение справедливо только в случае, если мешающее поглощение другими газами мало и рассеивающие свойства аэрозольных частиц не изменяются в диапазонах  $\Delta \lambda$  и  $\Delta z$ . Следствием влияния мешающего поглощения и неоднородности аэрозольного слоя являются большие ошибки восстановления профилей газов.

Недостатки МДП обусловлены неточностью априорного знания коэффициентов поглощения на двух и более длинах волн. Метод ДОАС позволяет избежать их посредством проведения мониторинга пропускания атмосферы с использованием широкополосных источников излучения с полушириной на полувысоте от единиц до сотен нм. Молекулярное поглощение (шириной порядка нескольких нм) в ДОАС отделяется от рассеяния по закону Ламберта-Бера, которое слабо зависит от длины волны и может быть удалено с помощью высокочастотного фильтра. Кроме того, возможно, путем подбора (например, методом наименьших квадратов) рассчитанного молекулярного поглощения к наблюдаемому, одновременное измерение нескольких поглощающих газов. Измерение поглощения той или иной газовой составляющей на большом количестве длин волн позволяет решить проблему применения априорной информации, вносящей искажения в результаты экспериментальных исследований содержания газов в атмосфере.

В случае проведения ДОАС-измерений в первую очередь необходимо найти отношение наблюдаемого спектра ( $P_{OBS}$ ) к референтному ( $P_{REF}$ ), которое определяется из спектра лазерного источника ( $P_0$ ), полученного одним и тем же детектором. В качестве  $P_{REF}$  обычно используется спектр атмосферы при известном содержании поглощающих газов, например пассивный метод спектроскопии зенитного неба. Рассчитав отношение ( $P_{OBS}/P_{REF}$ ) и проведя минимизацию выражения (3) путём подгонки переменных коэффициентов, можно вычислить значения концентраций газов, входящих в диапазон зондирования:

$$\left(\frac{P_{OBS}(v_j, z_i)}{P_{REF}(v_j, z_i)}\right) =$$

$$= \exp\left(-2\Delta z \sum_{k=0}^{j} \alpha(v_j, z_k) + \ln(\beta(v_j, z_i))\right) \times$$

$$\times \int_{v-\Delta v/2}^{v+\Delta v/2} f(v, v_j) \times$$

$$\times \exp\left(-\Delta z \sum_{k=0}^{i-1} \sum_{g}^{N_g} \binom{n_g(z_k)K_g(v, z_k) +}{+n_g(z_{k+1})K_g(v, z_{k+1})}\right) dv, \quad (3)$$

где  $\alpha(v_i, z_k)$  – коэффициент ослабления анализируемой среды;  $\beta(v_i, z_i)$  – коэффициент обратного рассеяния, включающий молекулярное и аэрозольное рассеяние в направлении назад;  $\Delta v$  – разрешающая способность приемника;  $f(v, v_i)$  – аппаратная функция приемника на частоте  $v_i$ ;  $N_g$  – число учитываемых газов;  $K_g(v, z_k)$  – коэффициент поглощения соответствующего газа;  $n_g(z_k)$  – концентрация газовой компоненты.

Отношение ( $P_{OBS}/P_{REF}$ ) не зависит от спектра излучения лазерного источника или спектральной зависимости принимающей оптики, спектрографа, приемника, что является важным преимуществом МДП–ДОАС методики. Измеряемая таким образом величина составляет разницу содержания поглощающих газов в референтном случае и в случае реальной атмосферы.

Незначительно изменяющееся рассеяние  $\beta(v)$  обычно удаляется с помощью фильтра высоких частот. Для этого используются различные методы, но самый простой – применение полинома второго или третьего порядка, который подгоняется к разнице в оптической толще, а затем удаляется, оставляя так называемый дифференциальный спектр или дифференциальную оптическую толщу. Необходимо отметить, что именно этот процесс фильтрации позволяет МДП-ДОАС нивелировать проблемы ослабления неизвестным или некорректно учитываемым рассеянием (аэрозольным или Рэлеевским), присущим МДП.

Обычно дифференциальный спектр восстанавливается по нескольким сотням точек, при этом число параметров подгонки составляет не более шести. Таким образом, уравнение (3) становится переопределённым и успешно решается методом наименьших квадратов. В свою очередь, коэффициенты подгонки варьируются для получения наилучшего совпадения спектра подгонки и наблюдаемого спектра. В общем случае разрешение метода соответствует молекулярному поглощению, при котором выполняется закон Ламберта. В этом случае, если известны коэффициенты поглощения, можно определить концентрацию каждого газа. Важным преимуществом МДП-ДОАС по сравнению с МДП является возможность одновременного определения концентрации нескольких газов.

Разработанную методику планирования и проведения лидарных МДП–ДОАС измерений можно представить в виде трёх частей, приведённых на рис. 1: 1) поисковая часть (белые блоки); 2) расчётная (серые); 3) блок обработки экспериментальных результатов лидарного зондирования.

Известно, что выражение для минимально обнаружимых концентраций в экспериментах с использованием ДП при лидарном зондировании имеет следующий вид [16]:

$$N(z) = \frac{\ln P(v_{ON}, z) - \ln P(v_{OFF}, z)}{2\Delta K(v)z},$$
 (4)

где  $P(v_{ON}, z)$  и  $P(v_{OFF}, z)$  – сигналы, регистрируемые фотоприемником с трассы зондирования длиной z на частотах  $v_{ON}$  и  $v_{OFF}$ , расположенные в узком спектральном диапазоне линии поглощения исследуемого газа и в соседнем окне прозрачности, а  $\Delta K(v)$  – дифференциальный коэффициент поглощения:

$$\Delta K(v) = K(v_{ON}) - K(v_{OFF}), \qquad (5)$$

где  $K(v_{ON})$  и  $K(v_{OFF})$  – коэффициенты поглощения в и вне линии поглощения.

Для большинства реальных устройств регистрации и цифровой обработки, применяемых в экспериментах, значение разности логарифмов в выражении (4) должно удовлетворять условию [17]:

$$\ln P(v_{ON}, z) - \ln P(v_{OFF}, z) \approx 0,02.$$
 (6)

С учётом выражения (6) значения минимальных интенсивностей линий поглощения можно определить путём моделирования и сравнения спектров пропускания атмосферы анализируемой газовой компоненты и мешающих составляющих с концентрациями соответствующими ПДК для трассы длиной 10 км [12].



Рис. 1. Схема методики планирования и проведения лидарных МДП-ДОАС измерений

Fig. 1. Scheme of planning technique and DIAL-DOAS lidar measurements

В случае реализации МДП-ДОАС систем оптимальные интенсивности линий и полос поглощения выбираются исходя из характеристик приёмного устройства лидара. Минимальная интенсивность линий поглощения должна соответствовать пространственному разрешению фотоприёмного прибора, величине его суммарных шумов, а также концентрациям исследуемых газовых компонент. Данные критерии определяются спецификой метода, сущность которого заключается в извлечении информации о концентрациях газовых компонент атмосферы посредством нахождения отношения мощностей двух сигналов – опорного (или референтного) и сигнального.

В качестве входных данных выступают параметры трассы зондирования, тип трассы (горизонтальная, вертикальная или наклонная), характеристики источника излучения (ширина линии излучения, мощность) и приёмной аппаратуры (спектральное и пространственное разрешение детектируемых сигналов).

Поисковый блок основывается на использовании базы спектроскопических данных [18], метеомоделей [19], априорной информации о коэффициентах аэрозольного ослабления, обратного рассеяния [20] и молекулярного рассеяния [21]. Расчётная часть алгоритма необходима для решения следующих задач:

- расчет коэффициентов поглощения и спектров пропускания атмосферы методом «line-by-line»;
- моделирование лазерного зондирования с применением статистических моделей распределения атмосферных характеристик;
- моделирование систематических и случайных погрешностей восстановления газовых профилей;
- выработка требований к параметрам лидара.
   Результаты моделирования и поиска информа-

тивных пар длин волн для МДП и диапазонов длин волн для МДП–ДОАС методик формируются в табличной и графической формах.

Методика применима для реализации систем как с традиционным функционалом МДП и ДОАС подходов по отдельности, так и для перспективного объединённого МДП–ДОАС подхода с применением одной и той же аппаратуры.

## Лазерная система с ПГС для дистанционного зондирования атмосферы

В работе рассматривается лазерная система, входящая в состав лидара дифференциального поглощения и обеспечивающая перестраиваемую генерацию наносекундных импульсов излучения в спектральном диапазоне 3–4 мкм.
Лазерная система включает:

- Nd: YAG импульсный лазер LQ529B;
- преобразователь излучения с перестройкой длины волны 3-4 мкм;
- управление длиной волны от шаговых двигателей (ШД);
- контроллер для управления ШД;
- спектрометр S100;
- общее основание для лазера и преобразователя с системой заводки излучения накачки в преобразователь.

В табл. 1 и 2 представлены основные характеристики лазера накачки и преобразователя излучения.

**Таблица 1.** Спецификация лазера накачки LQ529B **Table 1.** Specification of LQ529B pumping laser

Частота следования импульсов Pulse frequency	10 Гц (Hz)		
Выходная энергия: на 1064 нм Output energy: at 1064 nm	350 мДж (mJ)		
Длительность импульса на 1064 нм, FWHM Pulse length at 1064 nm, FWHM	10-13 нс (ns)		
Диаметр луча на 1064 нм Beam diameter at 1064 nm	≤6 мм (mm)		
Расходимость на 1064 нм Divergence angle at 1064 nm	~1,5 мрад (mrad)		
Стабильность энергии импульсов на 1064 нм Stability of pulse energy at 1064 nm	±2,5 %		

# Таблица 2. Спецификация преобразователя

Table 2.         Specification of radiation conver
--

Диапазон перестройки длины волны Wavelength tuning range	3−4 мкм ( <i>µ</i> m)		
Ширина линии излучения Radiation line width	1−5 см⁻¹ (ст⁻¹)		
Энергия в импульсе, в максимуме перестроечной кривой Pulse energy, in the tuning curve peak	>6 мДж (mJ)		
Частота следования импульсов Pulse frequency	10 Гц (Hz)		
Расходимость излучения Radiation divergence angle	≤2 мрад (mrad)		
Управление перестройкой длины волны Wavelength tuning control	от 3 ШД (step motor)		

На рис. 2 представлена перестроечная кривая параметрического генератора света на кристалле  $\rm KTiOAsO_4$  (KTA). Видно, что в диапазоне длин волн 3–4 мкм ПГС на кристалле KTA имеет довольно высокую энергию в импульсе на выходе системы (в максимуме перестроечной кривой её значения достигают величины > 6 мДж).

Разработанная МДП-ДОАС методика измерений МГС была апробирована для оценки уровня лидарных сигналов с использованием характеристик описанной выше лазерной системы с ПГС на основе нелинейного кристалла КТА. На основе характеристик лазера проведена оценка возможностей зондирования некоторых газовых примесей атмосферы на приземных трассах в исследуемой области спектра.



**Рис. 2.** Перестроечная кривая ПГС на кристалле КТА в спектральном диапазоне 3–4 мкм

**Fig. 2.** Tuning curve of the KTA crystal-based optical parametric oscillator (OPO) in spectral range  $3-4 \ \mu m$ 

# Результаты моделирования лидарных измерений МГС атмосферы в диапазоне 3–4 мкм

Проведено численное моделирование зондирования некоторых газовых составляющих в атмосфере на приземных тропосферных трассах (на высотах до 5 км и при длинах горизонтальных трасс до 10 км). При моделировании использовалась стандартная модель атмосферы лета средних широт [19]. Учитывалось мешающее поглощение всех основных атмосферных газовых компонент. Входные данные для проведения численного моделирования представлены в табл. 3.

**Таблица 3.** Входные данные для проведения численного моделирования лазерного зондирования

**Table 3.** Input data for numerical simulation of laser sounding

•		
Параметр лидарной системы Lidar system parameters	Значение параметра Parameter value	
Площадь приемника А <sub>приемн.</sub> (D=0,3 м) Receiver area A <sub>rec.</sub> (D=0,3 m)	7•10 <sup>-8</sup> км² (km²)	
Ширина аппаратной функции Instrumental function width	2 см <sup>-1</sup> (ст <sup>-1</sup> )	
Эффективность приемной системы Receiving system efficiency	0,3	
Пространственное разрешение $\Delta R$ Spatial resolution $\Delta R$	1 км (km)	
Максимальная энергия в импульсе Pulse energy maximum	5 мДж (mJ)	
Частота следования импульсов Pulse frequency	10 Гц (Hz)	
Длительность импульса Pulse length	10 нс (ns)	
Расходимость излучения Radiation divergence	2 мрад (mrad)	
Диапазон перестройки лазера Tuning range of the laser	3−4 мкм ( <i>µ</i> m)	
NEP фотодетектора Photodetector NEP	1.10 <sup>-12</sup> BT (₩)	



Рис. 3. Пространственно и спектрально разрешенные лидарные сигналы вертикального зондирования метана, формальдегида, бромоводорода и хлороводорода в области работы ПГС на основе кристалла КТА (ширина аппаратной функции 2 см<sup>-1</sup>)

**Fig. 3.** Spatially and spectrally resolved lidar signals of methane, formaldehyde, hydrogen bromide and hydrogen chloride vertical sounding in the region of KTA-based OPO operation (instrumental function width is 2 cm<sup>-1</sup>)



Рис. 4. Пространственно и спектрально разрешенные лидарные сигналы горизонтального зондирования метана, формальдегида, бромоводорода и хлороводорода в области работы ПГС на основе кристалла КТА (ширина аппаратной функции 2 см<sup>-1</sup>)

**Fig. 4.** Spatially and spectrally resolved lidar signals of methane, formaldehyde, hydrogen bromide and hydrogen chloride horizontal sounding in the region of KTA-based OPO operation (instrumental function width is 2 cm<sup>-1</sup>)

В табл. 4 приведены информативные длины волн, пригодные для зондирования исследуемых в работе малых газовых составляющих атмосферы методом МДП-ДОАС.

- **Таблица 4.** Длины волн, пригодные для зондирования метана, формальдегида, бромоводорода и хлороводорода
- **Table 4.**Informative wavelengths chosen for sounding<br/>methane, formaldehyde, hydrogen bromide and hy-<br/>drogen chloride

Газ	λ <sub>погл.</sub> , мкм (в воздухе)	<i>v</i> <sub>погл.</sub> , см <sup>-1</sup> (в воздухе)	Т <sub>газа</sub>	Т <sub>меш. погл.</sub>
Gas	$\lambda_{ m absorption},\mu{ m m}$ (in the air)	$v_{\text{absorption.}}, \text{CM}^{-1}(\text{in the air})$	$T_{gas}$	Tint. absorption
CH <sub>4</sub>	3,46490 - on-line	2886,078	0,86	0,91
	3,46395 – off-line	2886,877	0,90	0,93
	3,42746 - on-line	2917,607	0,60	0,72
	3,42962 – off-line	2915,774	0,98	0,98
	3,41537 – on-line	2927,932	0,46	0,61
	3,41716 – off-line	2926,406	0,93	0,94
	3,39101 – on-line	2948,970	0,32	0,46
	3,38844 – off-line	2951,210	0,97	0,97
H <sub>2</sub> CO	3,72324 – on-line	2687,449	0,85	0,99
	3,72100 - off-line	2685,832	0,92	0,98
	3,46827 – on-line	2883,273	0,61	0,98
	3,46696 – off-line	2884,371	0,78	0,96
	3,45081 – on-line	2897,864	0,42	0,91
	3,44928 – off-line	2884,371	0,83	0,98
HBr	3,95955 – on-line	2525,539	0,82	0,99
	3,96269 – off-line	2523,538	0,99	0,99
	3,98730 - on-line	2507,962	0,79	0,99
	3,99005 - off-line	2506,234	0,99	0,99
	4,01634 – on-line	2489,829	0,79	0,99
	4,01279 - off-line	2492,031	0,99	0,99
	4,04642 – on-line	2471,320	0,81	0,97
	4,05281 - off-line	2467,423	0,98	0,98
	4,07744 – on-line	2452,519	0,85	0,97
	4,07180 - off-line	2455,916	0,99	0,99
	3,48950 - on-line	2865,740	0,64	0,89
HCI	3,49548 - off-line	2860,837	0,98	0,98
	3,51576 – on-line	2844,335	0,57	0,91
	3,51985 - off-line	2841,030	0,95	0,96
	3,54318 - on-line	2821,829	0,52	0,85
	3,54770 - ott-line	2818,727	0,96	0,96
	3,57191 - on-line	2799,622	0,60	0,93
	3,57690 – off-line	2795,716	0,97	0,97

На рис. 3 и 4 приведены рассчитанные для вертикальной (рис. 3) и горизонтальной (рис. 4) тропосферной трассы пространственно и спектрально разрешенные лидарные сигналы для  $CH_4$  (a),  $H_2CO$  (б),

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Васильев Б.И., Маннун У.М. ИК-лидары дифференциального поглощения для экологического мониторинга окружающей среды // Квантовая электроника. – 2006. – Т. 36. – № 9. – С. 801–820.
- Mid-IR DIAL for high-resolution mapping of explosive precursors / V. Mitev, S. Babichenko, J. Bennes, R. Borelli, A. Dolfi-Bouteyre, L. Fiorani, L. Hespel, T. Huet, A. Palucci, M. Pistilli, A. Puiu, O. Rebane, I. Sobolev // SPIE Remote Sensing. International Society for Optics and Photonics. 2013. V. 8894. P. 889408-889408-13.

HBr (в) и HCl (г) в области информативных длин волн МГС атмосферы, представленных в табл. 4.

На рисунках видно, что во всем рассматриваемом диапазоне высот  $0{-}5$ км и длин горизонтальных трасс  $0{-}10$ км уровень лидарных сигналов превышает уровень эквивалентной мощности шума фотоприемника NEP= $10^{-12}\,\rm Br.$ 

Результаты численного моделирования показывают возможность восстановления лидарного сигнала на вертикальных трассах до 5 км, на горизонтальных трассах до 10 км при зондировании излучением ПГС на кристалле КТА в диапазоне 3–4 мкм метана, формальдегида, бромоводорода и хлороводорода.

### Заключение

Применение разработанной методики лидарного зондирования МГС атмосферы, совмещающей МДП и ДОАС, и ее апробация в численном эксперименте подтверждают перспективность использования выбранных информативных длин волн для лидарного зондирования газового состава атмосферы с помощью лазерной системы на основе ПГС в диапазоне спектра 3-4 мкм. Проведенное численное моделирование показывает, что лазер с ПГС на основе нелинейного кристалла КТА является перспективным источником излучения для дистанционного зондирования методом МДП-ДОАС рассматриваемых в работе МГС атмосферы на приземных тропосферных трассах. Причем конструкция лазерной системы предусматривает возможность сужения линии лазерного излучения в пределах 0,01-0,05 см<sup>-1</sup>. Возможность такой модернизации, наряду с малым шагом перестройки линии лазерного излучения и наличием в рассматриваемом спектральном диапазоне линий поглощения других газовых составляющих и, в частности, атмосферных загрязнителей, делает рассматриваемый лазерный источник уникальным прибором для создания лидара дифференциального поглощения наземного базирования.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 14-27-00022 в части разработки методики планирования и проведения лидарных МДП-ДОАС измерений) и Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 16-45-700722 в части проведения численного моделирования лидарных измерений МГС атмосферы).

- Sunesson J.A., Apituley A., Swart D.P.J. Differential absorption lidar system for routine monitoring of tropospheric ozone // Applied Optics. – 1994. – V. 33. – № 30. – P. 7045–7058.
- Browell E.V. Differential absorption lidar sensing of ozone // Proceeding of the IEEE. - 1989. - V. 77. - № 3. - P. 419-432.
- Differential absorption lidar sensing of ozone / T.J. McGee, M. Gross, U.N. Singh, J.J. Butler, P.E. Kimvilakani // Optical Engineering. - 1995. - V. 34. - № 5. - P. 1421-1430.
- Лидарное зондирование озона в верхней тропосфере нижней стратосфере: методика и результаты измерений / В.Д. Бурлаков, С.И. Долгий, А.А. Невзоров, А.В. Невзоров, О.А. Рома-

новский, О.В. Харченко // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326. – № 9. – С. 124–132.

- Airborne differential absorption lidar system for measurements of atmospheric water vapor and aerosols / N.S. Higdon, E.V. Browell, P. Ponsardin, B.E. Grossmann, C.F. Butler, T.H. Chyba, M. Neale Mayo, R.J. Allen, A.W. Heuser, W.B. Grant, S. Ismail, S.D. Mayor, A.F. Carter // Applied Optics. - 1994. - V. 33. - № 27. - P. 6422-6438.
- Toriumi R., Tai H., Takechi N. Tunable solid-state blue laser differential absorption lidar system for NO<sub>2</sub> monitoring // Optical Engineering. 1996. V. 35. № 8. P. 2371-2375.
- Харченко О.В. Методика планирования и проведения лидарных измерений профилей метеорологических параметров атмосферы // Оптика атмосферы и океана. 2012. – Т. 25. – № 06. – С. 523–528.
- Результаты моделирования лидарных измерений профилей метеопараметров с помощью обертонного СО-лазера / Г.Г. Матвиенко, О.А. Романовский, О.В. Харченко, С.В. Яковлев // Оптика атмосферы и океана. – 2014. – Т. 27. – № 02. – С. 123–125.
- Романовский О.А., Харченко О.В., Яковлев С.В. Применение многоволновых ИК-лазеров для лидарных и трассовых измерений метеорологических параметров атмосферы // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 10. – С. 74–80.
- Лидарный спектроскопический газоанализ атмосферы / С.М. Бобровников, Г.Г. Матвиенко, О.А. Романовский, И.Б. Сериков, А.Я. Суханов. – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2014. – 510 с.
- Platt U., Perner D., Patz H.W. Simultaneous measurement of atmospheric CH<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, and NO<sub>2</sub> by differential optical absorption // J. Geophys. Res. - 1979. - V. 84. - Iss. C10. - P. 6329-6335.
- Platt U. Air monitoring by spectroscopic techniques // Chemical Analysis Series. – 1994. – V. 127. – P. 27–84.

- Platt U., Stutz J. Differential optical absorption spectroscopy. New-York, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. – 593 p.
- Fourier-transform lidar / M. Douard, R. Bacis, P. Rambaldi, A. Ross, J.-P. Wolf, G. Fabre, R. Stringat // Optics Letters. – 1995. – V. 20. – № 20. – P. 2140–2143.
- 17. Коллис Р.Т.Х., Рассел П.Б. Лидарные измерения аэрозольных частиц и газов посредством упругого рассеяния назад и дифференциальное поглощение // Лазерный контроль атмосферы / под ред. Е.Д. Хинкли. – М.: Мир, 1979. – С. 91–180.
- The HITRAN2012 molecular spectroscopic database / L.S. Rothman, I.E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, Benner Ch.D., P.F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L.R. Brown, A. Campargue, K. Chance, E.A. Cohen, L.H. Coudert, V.M. Devi, B.J. Drouin, A. Fayt, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, J.J. Harrison, J.-M. Hartmann, C. Hill, J.T. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R.J. Le Roy, G. Li, D.A. Long, O.M. Lyulin, C.J. Mackie, S.T. Massie, S. Mikhailenko, H.S.P. Müller, O.V. Naumenko, A.V. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, E.R. Polovtseva, C. Richard, M.A.H. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, G.C. Toon, Vl.G. Tyuterev, G. Wagner // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. - 2013. - V. 130. - P. 4-50.
- Зуев В.Е., Комаров В.С. Статистические модели температуры и газовых компонент атмосферы. – Л.: Гидрометеоиздат, 1986. – 264 с.
- Креков Г.М., Рахимов Р.Ф. Оптико-локационная модель континентального аэрозоля. – Новосибирск: Наука, 1982. – 199 с.
- Optical properties of atmosphere. Report AFCRL-71-0297 / R.A. McClatchey, R.W. Fenn, J.E.A. Selby, F.E. Volz, J.S. Garing. - Bedford: Mass, 1971. - 86 p.

Поступила 10.06.2016 г.

## Информация об авторах

**Романовский О.А.**, доктор физико-математических наук, заведующий научно-образовательным центром Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук; профессор кафедры управления инновациями факультета инновационных технологий Национального исследовательского Томского государственного университета.

*Садовников С.А.*, младший научный сотрудник научно-образовательного центра Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук.

*Суханов А.Я.*, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории лидарных методов Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук; доцент кафедры автоматизированных систем управления Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники.

*Харченко О.В.*, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник центра лазерного зондирования атмосферы Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук.

**Яковлев С.В.**, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории лидарных методов Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук; доцент кафедры управления инновациями факультета инновационных технологий Национального исследовательского Томского государственного университета. UDC 551.510.532; 551.501.816

# APPLICATION OF OPTICAL PARAMETRIC OSCILLATOR FOR REMOTE MONITORING OF ATMOSPHERE IN THE 3-4 $\mu$ m SPECTRAL RANGE

# Oleg A. Romanovskii<sup>1,2</sup>,

roa@iao.ru

Sergey A. Sadovnikov<sup>1</sup>,

sadsa@iao.ru

**Alexander Ya. Sukhanov**<sup>1,3</sup>, say@iao.ru

Olga V. Kharchenko<sup>1</sup>,

olya@iao.ru

# Semyon V. Yakovlev<sup>1,2</sup>,

ysv@iao.ru

- <sup>1</sup> V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS, 1, Academician Zuev square, Tomsk, 634021, Russia.
- <sup>2</sup> National Research Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.
- <sup>3</sup> Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 40, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

Relevance of the research is caused by the need of developing the atmosphere remote sensing methods and systems for real-time monitoring of the environment.

**The main aim** of the study is to develop the methodology of planning and carrying out laser remote sensing of atmospheric trace gases through the approach combining the advantages of differential absorption lidar (DIAL) and the differential optical absorption spectroscopy (DOAS), search for informative wavelengths in the middle infrared range, numerical simulation of lidar sensing of atmospheric trace gases at the selected wavelengths.

The methods used in the study: differential absorption lidar, differential optical absorption spectroscopy.

**The results.** The authors have studied the opportunities of applying laser system with parametric light generation based on a nonlinear crystal KTiOAsO<sub>4</sub> for atmosphere lidar sensing in the spectral range of  $3-4 \mu m$ . The technique of lidar measurements of atmospheric gaseous components by the differential absorption lidar and differential optical absorption spectroscopy was developed. The authors tested the developed method to assess the feasibility of lidar sensing of atmospheric trace gases. The paper introduces the results of atmospheric lidar measurements modeling in the range of  $3-4 \mu m$ , which demonstrate the possibility of lidar signal restoring on vertical paths up to 5 km and on horizontal paths up to 10 km when probing methane, formaldehyde, hydrogen bromide and hydrogen chloride using laser beam with a width of the instrumental function of 2 cm<sup>-1</sup>.

**Conclusion.** Laser with parametric light generation based on nonlinear KTiOAsO<sub>4</sub> crystal with the operating range of  $3-4 \mu m$  is the advanced light source for remote sensing the atmospheric trace gases, considered in the work, by the DIAL-DOAS technique at the ground level tropospheric paths.

#### Key words:

Atmosphere, lidar sounding, DIAL, DOAS, atmospheric trace gas, nonlinear crystals.

The research was supported by the Russian Science Foundation (Agreement no. 14-27-00022 as related to the development of the planning technique and DIAL-DOAS lidar measurement) and the Russian Foundation of Fundamental Research (Grant no. 16-45-700722 as related to numerical simulation of lidar measurements of atmosphere trace gas).

## REFERENCES

- Vasilev B.I., Mannun O.M. IK lidary differentsialnogo poglashcheniya dlya ekologicheskogo monitoring okruzhayushchey sredy [IR differential-absorption lidars for ecological monitoring of the environment]. *Quantum Electronics*, 2006, vol. 36, no. 9, pp. 801–820.
- Mitev V., Babichenko S., Bennes J., Borelli R., Dolfi-Bouteyre A., Fiorani L., Hespel L., Huet T., Palucci A., Pistilli M., Puiu A., Rebane O., Sobolev I. Mid-IR DIAL for high-resolution mapping of explosive precursors. SPIE Remote Sensing. International So-

ciety for Optics and Photonics, 2013, vol. 8894, pp. 88940S-88940S-13.

- Sunesson J.A., Apituley A., Swart D.P.J. Differential absorption lidar system for routine monitoring of tropospheric ozone. *Applied Optics*, 1994, vol. 33, no. 30, pp. 7045–7058.
- 4. Browell E.V. Differential absorption lidar sensing of ozone. Proceeding of the IEEE, 1989, vol. 77, no. 3, pp. 419-432.
- McGee T.J., Gross M., Singh U.N., Butler J.J., Kimvilakani P.E. Differential absorption lidar sensing of ozone. *Optical Engine* ering, 1995, vol. 34, no. 5, pp. 1421–1430.

- Burlakov V.D., Dolgii S.I., Nevzorov A.A., Nevzorov A.V., Romanovskii O.A., Kharchenko O.V. Lidar sensing of ozone in the upper troposphere – lower stratosphere: technique and results of measurements. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 325, no. 2, pp. 127–136. In Rus.
- Higdon N.S., Browell E.V., Ponsardin P., Grossmann B.E., Butler C.F., Chyba T.H., Neale Mayo M., Allen R.J., Heuser A.W., Grant W.B., Ismail S., Mayor S.D., Carter A.F. Airborne differential absorption lidar system for measurements of atmospheric water vapor and aerosols. *Applied Optics*, 1994, vol. 33, no. 27, pp. 6422–6438.
- Toriumi R., Tai H., Takechi N. Tunable solid-state blue laser differential absorption lidar system for NO<sub>2</sub> monitoring. *Optical Engineering*, 1996, vol. 35, no. 8, pp. 2371–2375.
- Kharchenko O.V. The method for planning and carrying out the lidar measurements of profiles of atmospheric meteorological parameters. *Atmospheric and Oceanic Optics*, 2012, vol. 25, no. 06, pp. 523–528. In Rus.
- Matvienko G.G., Romanovskii O.A., Kharchenko O.V., Yakovlev S.V. Simulation of lidar measurements of profiles of atmospheric meteorological parameters using overtone CO laser. *Atmospheric and Oceanic Optics*, 2014, vol. 27, no. 02, pp. 123–125. In Rus.
- Romanovskii O.A., Kharchenko O.V., Yakovlev S.V. Application of multiwave IR laser for lidar and path measurements of the meteorological parameters of the atmosphere. *Russian Physics Journal*, 2015, vol. 57, no. 10, pp. 1380–1387. In Rus.
- Bobrovnikov S.M., Matvienko G.G., Romanovskii O.A., Serikov I.B., Sukhanov A.Ya. Lidarny spektroskopichesky gazoanaliz atmosfery [Lidar spectroscopic gas analysis of the atmosphere]. Tomsk, IOA SO RAN Publ., 2014. 510 p.
- Platt U., Perner D., Patz H. W. Simultaneous measurement of atmospheric CH<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, and NO<sub>2</sub> by differential optical absorption. *J. Geophys. Res.*, 1979, vol. 84, Iss. C10, pp. 6329–6335.
- 14. Platt U. Air monitoring by spectroscopic techniques. Chemical

Analysis Series, 1994, vol. 127, pp. 27-84.

- Platt U., Stutz J. Differential optical absorption spectroscopy. New-York, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2008. 593 p.
- Douard M., Bacis R., Rambaldi P., Ross A., Wolf J.-P., Fabre G., Stringat R. Fourier-transform lidar. *Optics Letters*, 1995, vol. 20, no. 20, pp. 2140–2143.
- Collis R.T.H., Russell P.B. Lidar measurement of particles and gases by elastic backscattering and differential absorption. *Laser* monitoring of the atmosphere. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1976. pp. 71-151.
- Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Chris Benner D., Bernath P.F., Birk M., Bizzocchi L., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Chance K., Cohen E.A., Coudert L.H., Devi V.M., Drouin B.J., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Hill C., Hodges J.T., Jacquemart D., Jolly A., Lamouroux J., Le Roy R.J., Li G., Long D.A., Lyulin O.M., Mackie C.J., Massie S.T., Mikhailenko S., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Polovtseva E.R., Richard C., Smith M.A.H., Starikova E., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toon G.C., Tyuterev VI.G., Wagner G. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013, vol. 130, pp. 4–50.
- Zuev V.E., Komarov V.S. Statisticheskie modeli temperatury i gazovykh komponent atmosfery [Statistic models of temperature and gas components of the atmosphere]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1986. 264 p.
- Krekov G.M., Rakhimov R.F. Optiko-lokatsionnaya model kontinentalnogo aerozolya [Optical location model of continental aerosol]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1982. 199 p.
- McClatchey R.A., Fenn R.W., Selby J.E.A., Volz F.E., Garing J.S. Optical properties of atmosphere. Report AFCRL-71-0297. Bedford, Mass, 1971. 86 p.

Received: 10 May 2016.

#### Information about the authors

*Oleg A. Romanovskii*, Dr. Sc., head of the center, V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS; professor, National Research Tomsk State University.

Sergey A. Sadovnikov, junior researcher, V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS.

Alexander Ya. Sukhanov, Cand. Sc., senior researcher, V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS; associate professor, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics.

Olga V. Kharchenko, Cand. Sc., senior researcher, V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS.

Semyon V. Yakovlev, Cand. Sc., researcher, V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS; associate professor, National Research Tomsk State University.

Компьютерная верстка О.Ю. Аршинова Корректура Д.В. Заремба Перевод на английский язык С.В. Жаркова Дизайн обложки Т.В. Буланова

Фотографии на обложке взяты из личного архива Валерия Касаткина

Руководство для авторов и образец оформления статьи: izvestiya.tpu.ru

Подписано к печати 29.06.2016. Формат 60х84/8. Бумага «Снегурочка». Печать XEROX. Усл. печ. л. 13,37. Уч.-изд. л. 12,10. Заказ 270-16. Тираж 500 экз.



Издательство