

**ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ**

Том 331, № 8, 2020

ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ

Редакционная коллегия

Семилетов И.П., гл. редактор, д-р геогр. 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)
Белозеров В.Б., 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)
Уленев О.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Борисов А.М., д-р физ.-мат. 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)
Алексеев 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)
Пойлов В.З., д-р техн. наук (Россия)
Лотов В.А., д-р техн. наук (Россия)
Софронов В.Л., д-р хим. наук (Россия)
Бузник В.М., д-р хим. наук (Россия)
Захаров Ю.А., д-р хим. наук (Россия)
Антипенко В.Р., д-р хим. наук (Россия)
Голик В.И., д-р техн. наук (Россия)
Абуталипова Е.М., д-р техн. наук (Россия)
Полищук В.И., д-р техн. наук (Россия)
Хамитов Р.Н., д-р техн. наук (Россия)
Зюзев А.М., д-р техн. наук (Россия)
Кирьянова Л.Г., канд. филос. наук (Россия)
Глазырин А.С., выпуск. редактор, д-р 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 в объединённом каталоге «Пресса России» – 18054

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2020

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 (print) – 2500-1019
ISSN (on_line) – 2413-1830

Пятилетний импакт-фактор РИНЦ за 2015 г. – 0,339
(без самоцитирования – 0,287)

«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
- Инженерная геология Евразии и окраинных морей

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

**BULLETIN
OF THE TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY
GEO ASSETS ENGINEERING**

Volume 331, № 8, 2020

**BULLETIN
OF THE TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY.
GEO ASSETS ENGINEERING**

Editorial Board

Semiletov I.P., 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)
Belozеров V.B., 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)
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)
Aleksenko 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)
Poilov V.Z., Dr. Sc. (Russia)
Lotov V.A., Dr. Sc. (Russia)
Sofronov V.L., Dr. Sc. (Russia)
Bouznik V.M., Dr. Sc. (Russia)
Zakharov Yu.A., Dr. Sc. (Russia)
Antipenko V.R., Dr. Sc. (Russia)
Golik V.I., Dr. Sc. (Russia)
Abutalipova E.M., Dr. Sc. (Russia)
Polishchuk V.I., Dr. Sc. (Russia)
Khamitov R.N., Dr. Sc. (Russia)
Zyuzev A.M., Dr. Sc. (Russia)
Kiryanova L.G., Cand. Sc. (Russia)
Glazyrin A.S., managing editor, Dr. Sc. (Russia)

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 Communications).

ISSN (print) – 2500-1019

ISSN (on-line) – 2413-1830

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 and transportation;
- Geo Assets deep processing;
- Energy-efficient production and conversion of energy based on Geo Assets;
- Safe disposal of Geo Assets and Geoecology issues;
- Geo-engineering of Eurasia and marginal sea;
- Economic and social aspects of using Geo Assets.

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 two 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

CONTENTS

- Особенности эволюции наномасштабных характеристик металла при нагружении термическими циклами
Заворин А.С., Любимова Л.Л., Буваков К.В., Ташлыков А.А., Фисенко Р.Н. 7 Aspects of evolution of metal nanoscale characteristics during thermal cycling
Zavorin A.S., Lyubimova L.L., Buvakov K.V., Tashlykov A.A., Fisenko R.N.
- Изменение концентраций тяжелых металлов в компонентах малой реки (на примере осушительной мелиорации)
Зубарев В.А. 16 Change of concentrations of heavy metals in the components of a small river (on the example of drainage reclamation)
Zubarev V.A.
- Оценка влияния напряженного состояния горных пород на проницаемость карбонатных коллекторов
Мартюшев Д.А. 24 Rock stress state influence on permeability of carbonate reservoirs
Martyushev D.A.
- Влияние радиационного теплообмена на интенсификацию теплопереноса в тонкопленочной теплоизоляции
Половников В.Ю. 34 Influence of radiation heat exchange on heat transfer intensification in thin-film thermal insulation
Polovnikov V.Yu.
- Индикатор Ge/Si для оценки интенсивности химического выветривания на границе палеоцена и эоцена в древнем Зауральском бассейне
Смирнов П.В., Баталин Г.А., Гареев Б.И., Трифонов А.А. 40 Ge-Si ratio for assessing the chemical weathering intensity at the Paleocene-Eocene boundary in ancient Transuralian basin
Smirnov P.V., Batalin G.A., Gareev B.I., Trifonov A.A.
- Исследование структуры турбулентного потока природного сырья в трубопроводах с секцией переменного по длине поперечного сечения конфузorno-диффузорного типа
Харламов С.Н., Фатьянов Д.С. 53 Investigation of natural raw materials turbulent flow structure in pipelines at confuser-diffuser section
Kharlamov S.N., Fatyanov D.S.
- Комплексное использование некондиционного нефрита
Худякова Л.И., Кислов Е.В., Палеев П.Л., Малышев А.В. 68 Comprehensive use of substandard nephrite
Khudyakova L.I., Kislov E.V., Paleev P.L., Malyshev A.V.
- Co-Pd-Ag и Th-REE минерализация вмещающих пород экзоконтактной зоны массива Ташлы-Тау Худолазовского комплекса (Южный Урал): условия образования и источники вещества
Рахимов И.Р., Анкушева Н.Н., Холоднов В.В. 77 Co-Pd-Ag and Th-REE mineralization of host rocks from the exocontact zone of Tashly-Tau massif, Khudolaz complex (South Urals): ore sources and fluid inclusions data
Rakhimov I.R., Ankusheva N.N., Kholodnov V.V.
- Exergy pinch analysis of all elements of the boiler unit and the boiler unit as a whole
Lebedev V.A., Yushkova E.A. 92 Эксергетический пинч-анализ всех элементов котельного агрегата и котельного агрегата в целом
Лебедев В.А., Юшкова Е.А.
- Исследование изменений глобального климата с использованием вейвлетных фазо-частотных функций, фазо-частотных и фазо-временных характеристик гелокосмических и климатических переменных. Часть 2
Алексеев В.И. 99 Studying the changes in global climate using wavelet phase-frequency functions, phase-frequency and phase-temporal characteristics of helocosmic and climatic variables. Part 2
Alekseev V.I.
- Исследование влияния формиата натрия на термостойкость крахмалсодержащего глинистого бурового раствора
Конесев Г.В., Ахаев Р.Р., Дикхтарь Т.Д., Мамаева О.Г., Вязниковцев С.Ф. 112 Research of the sodium for ate influence on thermostability of starch-containing clay drilling mud
Konesev G.V., Akhaev R.R., Dikhtyar T.D., Mamaeva O.G., Vyaznikovtsev S.F.
- Минералогия, геохимия и природа свечения люминесцирующих прослоев баженовской свиты Западно-Сибирского осадочного бассейна
Кондрашова Е.С. 123 Mineralogy, geochemistry and the nature of lightning of luminescent layers in the Bazhenov formation of the West Siberian sedimentary basin
Kondrashova E.S.
- Оценка температурного шума свободной тепловой конвекции в водонаполненных буровых скважинах по экспериментальным данным
Демезко Д.Ю., Хацкевич Б.Д., Миндубаев М.Г. 136 Experimental estimation of temperature noise caused by free thermal convection in water-filled boreholes
Demezko D.Yu., Khatskevich B.D., Mindubaev M.G.
- Моделирование включения активного потребителя на параллельную работу с системой электроснабжения нефтегазодобывающего предприятия
Косарев Б.А., Федоров В.К., Хамитов Р.Н. 144 Modeling the connection of a prosumer in parallel operation with the power supply system of an oil and gas production enterprise
Kosarev B.A., Fedorov V.K., Khamitov R.N.
- Химические элементы и вещества – индикаторы загрязнения природной среды республики Алтай
Робертус Ю.В., Рихванов Л.П. 154 Chemical elements and substances – indicators of environmental pollution in the Altai Republic
Robertus Yu.V., Rikhvanov L.P.
- Агрегирование предпочтений при выборе цветовой модели для цифрового цветометрического анализа состава веществ
Муравьев С.В., Спиридонова А.С., Емельянова Е.Ю. 166 Preference aggregation when choosing a color space for digital colorimetric analysis of substances composition
Muravyov S.V., Spiridonova A.S., Emelyanova E.Yu.

- Особенности взаимодействия в системе вода–порода на территории водосбора озера Имандра (Кольский полуостров)** 177 **Features of interaction in the water–rock system: a case study of the Imandra lake catchment (the Kola Peninsula)**
Гусева Н.В., Воробьева Д.А., Евтюгина З.А. Guseva N.V., Vorobeva D.A., Evtugina Z.A.
- Исследование состава органического вещества донных осадков моря Лаптевых с применением метода Rock-Eval** 189 **Identifying sources of organic carbon in surface sediments of Laptev Sea shelf using a Rock-Eval approach**
Гершелис Е.В., Кашапов Р.С., Рубан А.С., Оберемок И.А., Леонов А.А., Черных Д.В., Дударев О.В., Семилетов И.П. Gershelis E.V., Kashapov R.S., Ruban A.S., Oberemok I.A., Leonov A.A., Chernykh D.V., Dudarev O.V., Semiletov I.P.
- Петрология Кызыр-Бурлюкского мафит-ультрамафитового массива (северо-восток Западного Саяна)** 199 **Petrology of mafic-ultramafic Kizir-Burluksky massif (northeast of Western Sayan)**
Чернышов А.И., Воробьева А.В., Юричев А.Н. Chernyshov A.I., Vorobyeva A.V., Yurichev A.N.
- Условия образования вторичных доломитов в палеозойских карбонатных коллекторах Северо-Останинского месторождения (Западная Сибирь) по данным микрокриотермометрии** 208 **Conditions for formation of secondary dolomites in Paleozoic carbonate reservoirs of North-Ostaninsk field (Western Siberia) according to microcryothermometric data**
Краснощечкова Л.А., Гарсия Бальса А.С., Белозёров В.Б. Krasnoshchekova L.A., Garcia A.S., Belozarov V.B.

УДК 621.78:669.14-022.532

ОСОБЕННОСТИ ЭВОЛЮЦИИ НАНОМАСШТАБНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛА ПРИ НАГРУЖЕНИИ ТЕРМИЧЕСКИМИ ЦИКЛАМИ

Заворин Александр Сергеевич¹,
zavorin@tpu.ru

Любимова Людмила Леонидовна¹,
lll@tpu.ru

Буваков Константин Владимирович¹,
buvakov@tpu.ru

Ташлыков Александр Анатольевич¹,
tashlykov@tpu.ru

Фисенко Роман Николаевич¹,
ronifis@tpu.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность исследования обусловлена отсутствием экспериментальных данных, устанавливающих связь между субмикроскопическими свойствами (свойствами III рода) и макроскопическими свойствами I рода. Такая взаимосвязанность, являющаяся фактором влияния на отношение «микроструктура–прочность», может способствовать дальнейшим успехам в решении вопросов ресурса.

Цель исследования заключается в установлении влияния циклических термических нагрузок на среднеквадратичные смещения атомов как показатель прочности межатомных связей и микрповрежденности металла пароперегревательных труб.

Объектом исследования являются образцы из околосварных зон однородного сварного шва, выполненного из жаропрочной перлитной стали 12X1МФ.

Методы: физическое моделирование условий эксплуатации путем воздействия на образцы циклами термической нагрузки в электропечи МИМП-10УЭ, рентгенометрия образцов, оценка внутренних структурных напряжений на рентгеновских дифрактометрах ДРОН, морфология поверхности с помощью портативного электронного микроскопа типа PENSCKOPE.

Результаты. Установлено влияние циклических термических нагрузок на среднеквадратичные смещения атомов. Показано, что в результате термического влияния прочность межатомных связей увеличивается. Проиллюстрирована корреляция между субмикро- и макроскопическими характеристиками прочности, и показано, что амплитуда тепловых колебаний атомов, являясь характеристикой прочности межатомных связей, может быть диагностическим признаком накопления и развития повреждаемости металла. Уменьшение амплитуды среднеквадратичных смещений атомов при термоциклировании объяснено на основе гипотезы о возникновении твердых растворов замещения в результате процесса азотирования поверхности молекулярным азотом атмосферного воздуха. В рамках этой гипотезы показано, что одним из механизмов осцилляции внутренних напряжений I рода при термоциклировании может быть процесс азотирования поверхности, приводящий к организации в многокомпонентных легированных сталях сложных связей «металл–неметалл», направленных на поддержание устойчивости системы твердых растворов.

Ключевые слова: Сварной шов, околосварная зона, среднеквадратичные отклонения атомов, внутренние напряжения, циклы термического нагружения.

Введение

Проблемы прочности, долговечности и коррозии элементов оборудования и сварных швов являются актуальными для современной теплоэнергетики [1–7 и др.]. Продление срока службы элементов и узлов теплоэнергетического оборудования все чаще становится разумной альтернативой техническому перевооружению [8–14 и др.]. С этой целью разрабатываются объемы и регламент ремонтных работ и технологии термовосстановления, направленные на регенерацию структуры материала [15–17 и др.].

Для описания условий и диагностики признаков возникновения предельного состояния металла, а также признаков, при которых возможно восстановление, используются представления о повреждаемо-

сти. Повреждаемость проявляется различными изменениями структуры материала – сдвиговыми процессами внутри зерна, образованием двойников, дроблением зерен, образованием пористости, перекристаллизацией упрочняющих фаз и так далее, вызывая снижение ресурса. Поэтому для оценок поврежденности используют характеристики кратковременной и длительной прочности, ползучести, многоциклового усталости, а также некоторые физические характеристики, которые в ряде случаев становятся мерой количественной оценки степени поврежденности материала (микротвердость, σ_B , $\sigma_{0,2}$) [18–24 и др.].

Разрушение определяется процессами накопления повреждений на разных масштабных уровнях [25]:

- макроскопический уровень, связанный с разрушением тела (свойства I рода);

- микроскопический уровень, обеспечиваемый прочностью микрочастицы (свойства II рода);
- субмикроскопические повреждения, связанные с прочностью межатомных связей, обеспечивающих сцепление в материале (свойства III рода).

Для контроля узлов теплоэнергетического оборудования в основном применяют методы, связанные со свойствами I и II рода, такие как радиографический, ультразвуковой, магнитопорошковый контроль, цветной и люминесцентный методы, капиллярная дефектоскопия и т. д.

Значительно слабее представлены экспериментальные данные, устанавливающие связь между субмикроскопическими свойствами и свойствами I рода [26–29 и др.].

Иллюстрацией субмикроскопических свойств могут быть экспериментальные зависимости среднеквадратичных смещений атомов при механических или термических нагрузках. При этом среднеквадратичные смещения и определяемая на их основе характеристическая температура Дебая, известная как показатель прочности межатомных связей, могут быть показателем микроповрежденности металла паропроводных труб и одновременно с этим служить признаком интенсивности процесса накопления предельных повреждений [30–35 и др.].

Наиболее повреждающими факторами при эксплуатации тепломеханического оборудования ТЭС являются нестационарные режимы работы оборудования [36, 37 и др.].

Поэтому *цель* настоящей работы заключается в установлении влияния циклических термических нагрузок на среднеквадратичные смещения атомов, как показателя прочности межатомных связей и микроповрежденности металла пароперегревательных труб.

Среднеквадратичные смещения атомов в элементарной кристаллической решетке и интегральные интенсивности дифракционных линий поликристаллического материала могут быть измерены методом рентгеновской дифракции, поэтому для реализации поставленной цели в качестве базового применен метод рентгенографии [38].

Методика исследования и образцы

Колебания атомов в кристаллической решетке реального кристалла весьма сложны, однако на основании рентгенометрии можно оценивать среднеквадратичные смещения атомов \bar{U}^2 при термическом или механическом циклическом деформировании [38, 39].

Методика настоящих исследований включала термоциклические испытания образцов № 1 и № 2, которые проводились с повышением температуры в каждом очередном температурном цикле.

Среднеквадратичные смещения атомов \bar{U}^2 рассчитывались по экспериментальным значениям интегральных интенсивностей дифракционных линий (110) образца и эталона на основании выражения (1) [38, 39]:

$$\bar{U}^2 = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{d}{n}\right)^2 \cdot \ln\left(\frac{I}{I'}\right), \text{Å}^2, \quad (1)$$

где n – порядок отражения; d – межплоскостное расстояние, Å; I' – интегральная интенсивность для деформированного образца, имп.; I – интегральная интенсивность для недеформированного образца (эталоны), имп.

Величина среднеквадратичных смещений \bar{U}^2 связана с характеристической температурой Дебая Θ соотношением [40]:

$$\bar{U}^2 = \frac{3h^2T}{k \cdot m \cdot \Theta^2} \rightarrow \Theta = \sqrt{\frac{3h^2T}{k \cdot m \cdot \bar{U}^2}}, \text{K}, \quad (2)$$

где h – постоянная Планка ($6,626070040(81) \cdot 10^{-34}$ Дж·с); k – постоянная Больцмана ($1,38064852(79) \cdot 10^{-23}$ Дж/К); m – масса атома (в данном случае $m_{\text{Fe}} = 9,2736 \cdot 10^{-23}$ г); T – температура (295 К).

Из (2) видно, что $\bar{U}^2 \sim 1/(\Theta^2)$. В то же время величина $(m\Theta^2)$ характеризует прочность межатомной связи, поскольку она пропорциональна силе F , возвращающей атомы в положение равновесия: $F \sim m\Theta^2$.

В экспериментах в качестве образца-свидетеля применялся специально подготовленный идеально-мозаичный поликристаллический образец (эталон) из стали 12Х1МФ.

Интегральная интенсивность дифракционных линий определялась на рентгеновском дифрактометре методом набора импульсов как площадь под кривой профиля дифракционной линии.

Исследованию подвергались образцы № 1 и № 2, вырезанные из околосварных зон на расстоянии 8 мм слева и справа от оси однородного сварного узла, выполненного из низколегированной жаропрочной стали перлитного класса 12Х1МФ, согласно схеме на рис. 1.

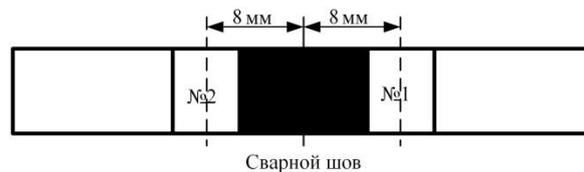


Рис. 1. Схема вырезки образцов

Fig. 1. Diagram of specimen cutout

Химический состав стали по массе [41]: 0,08–0,15 С; 0,9–1,2 Cr; 0,25–0,35 Мо; 0,15–0,30 V; 0,4–0,7 Mn; 0,17–0,37 Si; < 0,25 Ni; < 0,20 Cu; < 0,025 S; < 0,030 P; остальное – железо.

Характер распределения интенсивности от угла дифракции профиля дифракционных линий и среднеквадратичных отклонений устанавливался методом рентгенографии с применением рентгеновского дифрактометра общего назначения типа ДРОН (Россия). Длина волны используемого излучения рентгеновской трубки составляла $\lambda_{\text{CuK}\alpha_{\text{cp}}} = 1,54178$ Å.

Термоциклирование осуществлялось в электропечи МИМП-10УЭ (Россия).

Морфология поверхности контролировалась с помощью портативного электронного микроскопа типа PENSCKOPE (Taiwan) с увеличением $\times 10$.

Экспериментальные результаты

Влияние процесса термоциклирования на амплитуду тепловых колебаний атомов \bar{U}^2

На рис. 2, 3 представлены экспериментальные результаты изменения субмикроскопических свойств III рода в процессе термоциклирования.

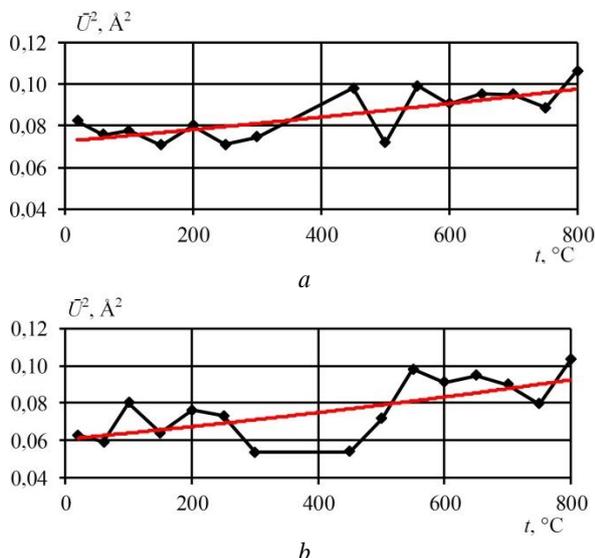


Рис. 2. Зависимость среднеквадратичных отклонений атомов от температуры термоциклирования в образце № 1: а) наружная сторона; б) внутренняя сторона

Fig. 2. Dependence of root-mean-square deviations (RMSD) on thermal cycling temperature in specimen no. 1: a) external side; b) internal side

Значения среднеквадратичных отклонений атомов \bar{U}^2 изменяются от 0,08 до 0,105 Å^2 (образец № 1, наружная сторона, рис. 2, а) и от 0,06 до 0,105 Å^2 (образец № 1, внутренняя сторона, рис. 2, б).

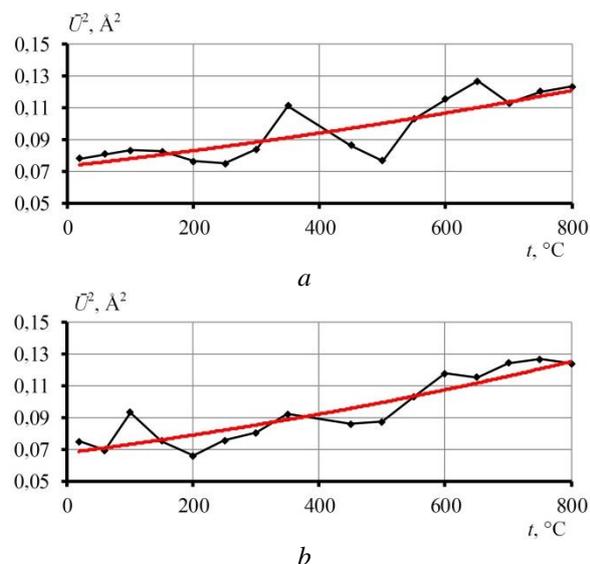


Рис. 3. Зависимость среднеквадратичных отклонений атомов от температуры термоциклирования в образце № 2: а) наружная сторона; б) внутренняя сторона

Fig. 3. Dependence of RMSD on thermal cycling temperature in specimen no. 2: a) external side; b) internal side

Для образца № 2 амплитуда среднеквадратичных смещений атомов \bar{U}^2 несколько больше и при максимальной температуре термоцикла 800 °С достигает значений 0,125 Å^2 (рис. 3).

Для всех кривых (рис. 2, 3) характерны значительные осцилляции \bar{U}^2 в процессе термоциклирования и отмечается общая тенденция к росту амплитуды колебаний при повышении температуры. Этот факт может быть положен в основу диагностики.

Наблюдаемые осцилляции могут быть объяснены наличием дефектов и неоднородностей в реальных поликристаллических материалах, в результате чего удельная внутренняя энергия неоднородно распределяется между атомными связями. Все существующие атомные связи не находятся в одинаковых условиях, при внешних возмущениях параллельно разрывам связей протекает процесс перераспределения дефектов и возникновения новых.

Если допустить, что атомы колеблются как связанные между собой маятники, то рост средней амплитуды колебаний можно отождествить с расшатыванием, ослаблением и разрывом связей, с увеличением в процессе термоциклирования общего количества изолированных маятников, то есть с началом и развитием процесса разрушения на субмикроруровне.

На основании изложенной модели допустимо предположить, что субмикроскопической характеристикой прочности могут служить среднеквадратичные отклонения атомов. Важно отметить, что наблюдаемые зависимости являются проявлением взаимодействия не всех атомов, а тех, которые находятся на поверхности в пределах «видимости» рентгеновского луча.

Если под влиянием внешней среды, например, при термоциклировании, изменяются условия взаимодействия атомов твердого тела, то изменяются и все характеристики, с этим связанные, что объясняет их осциллирующий характер.

Изменение условий взаимодействия атомов обусловливается не только температурой, но и неоднородностью дефектов структуры.

В процессе термоциклирования с ростом температуры растворимость газов атмосферного воздуха, основной естественной составляющей которого является азот, увеличивается. При этом адсорбция – это первый и необходимый шаг для проникновения газов внутрь.

Наличие сил, удерживающих молекулы на поверхности, обычно связывают с полярностью молекул, при которой центры разноименных электрических зарядов ядра и оболочки смещены друг относительно друга, создавая так называемый диполь. Если центры разноименных зарядов молекул не смещены относительно друг друга, молекулы неполярны. К неполярным молекулам относятся O_2 , N_2 , H_2 , а также инертные газы – гелий, неон, ксенон, криптон. Если молекула газа в виде диполя приближается к твердой поверхности, имеющей ионную кристаллическую решетку, то под действием электрического поля, создаваемого поверхностными ионами адсорбента, полярные молекулы газа ориентируются соответствующим образом и остаются связанными поверхностным полем твердого тела.

Если же к ионной кристаллической решетке на атомное расстояние приближается неполярная молекула, то картина процесса в целом не меняется. Речь в данном случае может идти только о прочности адсорбции.

И хотя явления адсорбции газов чрезвычайно сложны, изложенное все же позволяет представить взаимодействие между металлической решеткой и приблизившейся к ней полярной или неполярной молекулой в связи с общностью процессов адсорбции. Неполярная молекула может стать мгновенно полярной из-за колебаний и мгновенных смещений центров зарядов обоих знаков, происходящих в молекулах и приводящих к образованию временных диполей. При этом, совершая тепловые колебания с большой амплитудой, молекулы (атомы) газа могут проникать внутрь кристаллической решетки и занимать свободные узлы или места между узлами (рис. 4). Продолжая совершать тепловые колебания, они диффундируют на новые места, распространяясь по объему. Этот процесс известен как абсорбция. Процесс абсорбции тесно связан с диффузией и образованием твердых растворов внедрения в кристаллической решетке. На рис. 4 представлены некоторые структуры, образованные атомами внедрения азота с кристаллической решеткой железа.

Железо с азотом способно формировать фазы внедрения типа Fe_4N , Fe_2N , Fe_3N . Нитриды также могут образовываться с хромом, марганцем, ванадием, молибденом, т. е. с элементами, обычно являющимися легирующими для сталей. Это Cr_7N , CrN , Mn_4N , Mn_2N , Mn_3N , VN , V_2N , MoN , Mo_2N и др.

Предварительно атомы азота распределяются статистически.

При образовании фаз внедрения атомы неметалла приобретают упорядоченность, располагаясь в октаэдрических или тетраэдрических пустотах растворителя (рис. 4).

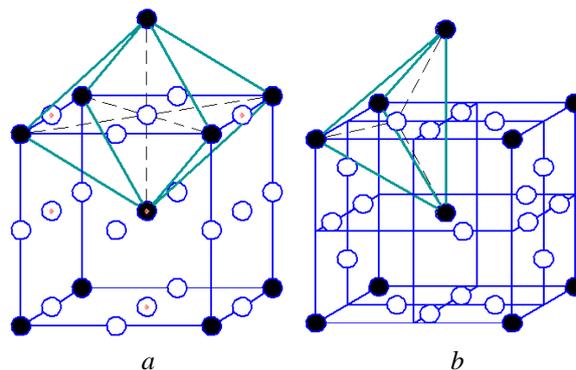


Рис. 4. Упорядоченное распределение азота в ОЦК-решетке железа: а) в октаэдрических позициях; б) в тетраэдрических позициях; ● – атомы железа; ○ – атомы азота

Fig. 4. Ordered distribution of nitrogen in BCC-lattice of iron: a) in octahedral site; b) in tetrahedral site; ● – iron atoms; ○ – nitrogen atoms

Первоначально происходит процесс насыщения поверхности и диффузионное проникновение атомов в объем. В зависимости от температуры и структуры образовавшихся фаз внедрения изменяются и цвета побежалости поверхности образца от кораллового при температуре отжига $200\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5, а) до голубого при $250\text{ }^\circ\text{C}$ и черно-зеленых и фиолетовых оттенков при более высоких температурах (рис. 5, б–д).

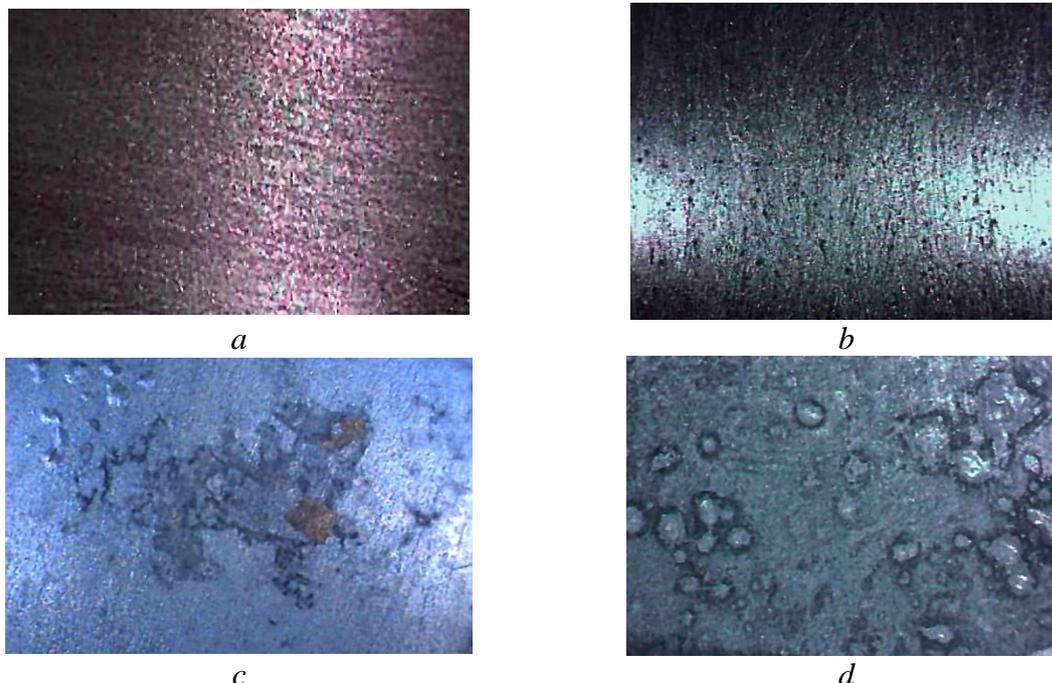


Рис. 5. Поверхность образца при температурах отжига ($\times 10$): а) $200\text{ }^\circ\text{C}$ (коралловый цвет); б) $300\text{ }^\circ\text{C}$ (черно-зеленый цвет); в) $450\text{ }^\circ\text{C}$ (синий цвет); д) $600\text{ }^\circ\text{C}$ (серо-зеленый цвет)

Fig. 5. Specimen surface at the annealing temperatures ($\times 10$): a) $200\text{ }^\circ\text{C}$ (coral color); b) $300\text{ }^\circ\text{C}$ (black-green color); c) $450\text{ }^\circ\text{C}$ (blue color); d) $600\text{ }^\circ\text{C}$ (grey-green color)

Процесс проникновения сводится к замене вакансий атомами азота и диффузии вакансий к поверхности. В результате проникновения реализуется диффузионное насыщение азотом и одновременное «залечивание» вакансий в объеме путем их перемещения к поверхности, что проявляется в виде следов пористости и питтинга (рис. 5, b).

При определенной концентрации атомов азота их статистическое распределение сменяется упорядоченным размещением с образованием пленок или мелкокристаллических кластеров нитридов по типу Fe_4N , Fe_2N или Fe_3N .

На рис. 5, c, d видны следы шелушения и чешуйчатого отслоения на поверхности образца, формирование пузырьков газа и эрозия. Наблюдаемая картина напоминает последствия известных эффектов блистеринга и флекинга. В настоящем случае полагается, что наблюдаемая картина может быть связана не только с окислением поверхности, но и с внутрискрипционной газовой пористостью и вакансионным замещением статистически распределенными атомами внедрения (азота), инициированным влиянием температуры.

Результатом процесса азотирования является перестройка решетки металла, которая становится более жесткой, примесь внедрения – азот – как бы цементирует ее. Металл в целом упрочняется.

Энергетическое состояние зон металла в состоянии нитрида изменяется в сторону увеличения связей между атомами и, соответственно, уменьшения амплитуд средневекторных смещений атомов. Это подтверждается сопоставлением результатов термоциклирования образцов № 1 и № 2 (рис. 2, 3) и холодного циклического деформирования образца (рис. 6), вырезанного из околошовной зоны с той же стороны сварного шва, что и образец № 1, результаты которого были опубликованы ранее данной статьи в [35] и помещены здесь для визуализации.

Сравнение показывает, что при холодном циклическом деформировании (рис. 6) средневекторные отклонения изменяются в целом в более широких пределах. При внешних давлениях до 250 МПа амплитуда колебаний атомов составляет $0,125 \text{ \AA}^2$. В диапазоне давлений 250–420 МПа средневекторные отклонения уменьшаются до $0,09 \text{ \AA}^2$, что можно связать с упрочнением материала за счет наклепа. Свыше давлений 420 МПа

среднеквадратичные отклонения возрастают и достигают $0,2 \text{ \AA}^2$ при давлениях 550 МПа, соответствующих σ_B для данной стали (σ_B – временное сопротивление разрушению). По справочным данным [41], при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ $\sigma_B = 520 \text{ МПа}$, а $\sigma_{0,2} = 330 \text{ МПа}$. Таким образом, видна вполне удовлетворительная корреляция между субмикроскопическими и макро-характеристиками прочности. С другой стороны, сопоставление рис. 2, 3 с рис. 6 свидетельствует, что холодное циклическое деформирование быстрее приводит к разрыву межатомных связей и накоплению повреждаемости, а в результате обработки термоциклированием, наоборот, прочность межатомных связей возрастает, в результате чего материал упрочняется.

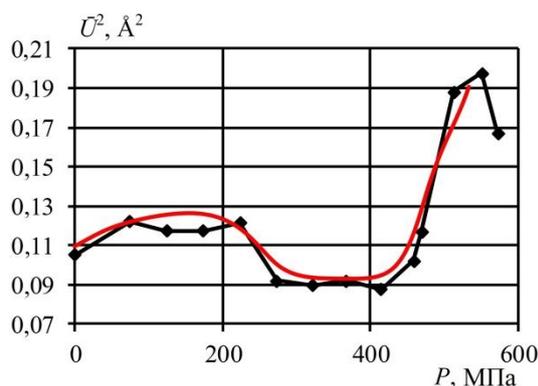


Рис. 6. Зависимость средневекторных отклонений атомов от внешнего давления при холодном циклическом деформировании [35] (образец из околошовной зоны со стороны образца № 1)

Fig. 6. Dependence of RMSD on external pressure during cold cyclic strain [35] (a specimen from the weld-affected zone on the side of specimen no. 1)

Перераспределение зональных напряжений при термоциклировании

Зональные напряжения σ_1 , в отличие от субмикроскопических состояний, изображенных на рис. 2, 3, можно отнести к свойствам микроскопического уровня, обеспечиваемых прочностью зон, зерен, границ зерен или фаз.

Экспериментальные результаты перераспределения зональных напряжений при термоциклировании представлены на рис. 7.

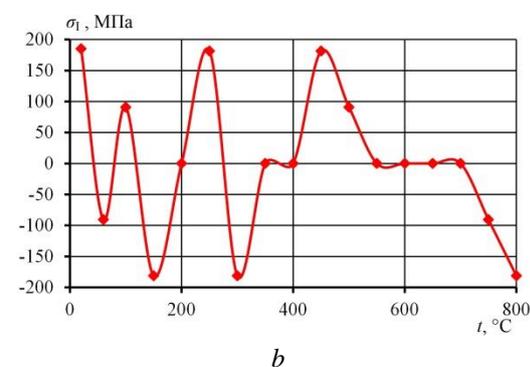
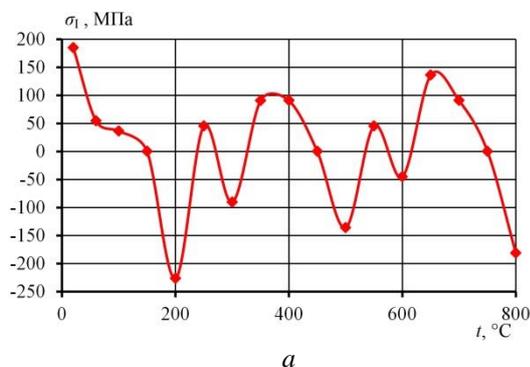


Рис. 7. Распределение зональных напряжений σ_1 при термоциклировании образца № 1: а) внешняя сторона; б) внутренняя сторона

Fig. 7. Redistribution of zonal stresses at σ_1 thermal cycling of specimen no. 1: a) external side; b) internal side

Основные особенности изменения внутренних напряжений I рода в процессе термоциклирования сводятся к следующему:

1. В зависимости от температуры наблюдаются осцилляции внутренних напряжений.
2. Внутренние напряжения перераспределяются от растягивающих напряжений (+) до сжимающих (-) через релаксацию (обнуление) напряжений.
3. Релаксация напряжений является признаком ослабления и разрыва межатомных связей и сопровождается процессом разрушения на любой его стадии.
4. При внешних возмущающих нагрузках и при наличии градиентов температур длительные стабильные состояния в структуре материала отсутствуют в результате циклического перераспределения внутренних напряжений и свойств.
5. Внутренние напряжения по-разному изменяются на наружной и внутренней поверхностях, обнаруживая тем самым неравномерность распределения полей действующих напряжений по толщине стенки трубы. Полученные зависимости позволяют предварительно назначать наиболее благоприятную температуру эксплуатации. По данным рис. 7 самой оптимальной является температура 520 °С, при которой на внутренней и внешней поверхностях устанавливаются скомпенсированные, незначительные по величине напряжения, равные порядка +50 МПа. Данная температура подтверждена опытом эксплуатации стали 12Х1МФ.

Осцилляция напряжений при термоциклировании может быть связана, кроме прочих причин (разнозернистость, разные значения коэффициента линейных расширений зерен и фаз, неоднородность химического состава и т. д.), и с предполагаемыми процессами азотирования. В азотированном слое могут присутствовать различные фазы внедрения по типу Fe-N в соответствии с диаграммой состояния, температурой и концентрацией.

Кристаллическая структура фаз внедрения для легированных сталей достаточно многообразна и определяется соотношением $r = r_x/r_m$, где r_x и r_m – ионные радиусы внедренных атомов и атомов растворителя. При $r < 0,59$ образуются гранецентрированная кубическая, гексагональная плотноупакованная, объемноцентрированная кубическая и простая гексагональная структуры. При $r > 0,59$ формируется более сложная структура фаз внедрения. Это исходит из соображений устойчивости связей «металл–неметалл» – размер междоузлия должен быть меньше размера внедряемого

атома, что обеспечит более устойчивые межатомные связи. Если размер междоузлия и дальше будет уменьшаться, то может произойти потеря устойчивости связей «металл–металл» за счет деформации кристаллической решетки металла. Чтобы не допустить этого, происходит формирование более сложных структур фаз внедрения, что можно расценить как реакцию системы на возможное увеличение деформации кристаллической решетки металла.

Таким образом, физический механизм наблюдаемых осцилляций внутренних напряжений сводится к организации сложных связей «металл–неметалл», «металл–металл» и т. д., направленных на поддержание устойчивости системы.

Процесс осцилляций напряжений поддерживается, кроме того, тем, что и распределение азота по глубине слоя при азотировании также имеет скачкообразный характер вследствие неравномерности насыщения слоев азотом.

Выводы

1. Экспериментально установлено влияние циклических термических нагрузок на среднеквадратичные смещения атомов.
2. Показано, что в результате термического влияния прочность межатомных связей увеличивается.
3. Проиллюстрирована корреляция между субмикроскопическими характеристиками прочности и показано, что амплитуда тепловых колебаний атомов, являясь характеристикой прочности межатомных связей, может быть диагностическим признаком накопления и развития повреждаемости металла.
4. Уменьшение амплитуды среднеквадратичных смещений при термоциклировании объяснено на основе возникновения твердых растворов замещения в результате процесса азотирования поверхности молекулярным азотом атмосферного воздуха.
5. Одним из механизмов осцилляции внутренних напряжений I рода может быть процесс азотирования поверхности при термоциклировании, приводящий в многокомпонентных легированных сталях к организации сложных связей «металл–неметалл», направленных на поддержание устойчивости системы твердых растворов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ «Фундаментальные основы инженерных наук (проект № 18-08-01265).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антикайн П.А. Обеспечение надежной эксплуатации трубопроводов тепловых электростанций // Теплоэнергетика. – 2000. – № 4. – С. 2–5.
2. Failure analysis of boiler economizer tubes at power house / U. Pal, K. Kishore, S. Mukhopadhyay, G. Mukhopadhyay, S. Bhattacharya // Engineering Failure Analysis. – 2019. – V. 104. – P. 1203–1210.
3. The strength and the service life of power-generating equipment / A.V. Sudakov, A.I. Levchenko, I.A. Danyushevskii, B.N. Ivanov, L.L. Smelko, E.Y. Nefed'ev // Thermal Engineering. – 2003. – V. 150. – № 2. – P. 133–140.
4. Failure analysis of a steam pipe weld used in power generation plant / Q. Chu, M. Zhang, J. Li, Y. Chen, H. Luo, Q. Wang // Engineering Failure Analysis. – 2014. – V. 44. – P. 363–370.
5. Failure analysis of branch connection on the reactor primary pipeline / L. Zhao, F. Chu, K. Luo, G. Li, W. Wang, S. Tu // Engineering Failure Analysis. – 2018. – V. 85. – P. 137–148.
6. Jalali A., Amiri Delouei A. Failure analysis in a steam turbine stop valve of a thermal power plant // Engineering Failure Analysis. – 2019. – V. 105. – P. 1131–1140.
7. Savchenko V.A. Several conceptual questions on lifetime management of Russian power-generating units at nuclear power stations // Thermal Engineering. – 2000. – V. 47. – № 5. – P. 375–382.
8. Popov A.B., Perevalova E.K., Sverchkov A.Y. The problem of prolonging the service life of thermal power equipment at power stations // Thermal Engineering. – 2003. – V. 50. – № 4. – P. 294–301.
9. Злепко В.Ф., Гринь Е.А., Швецова Т.А. Техническое перевооружение действующих ТЭС с учетом состояния металла // Электрические станции. – 2001. – № 7. – С. 12–18.

10. Collini L., Giglio M., Garziera R. Thermomechanical stress analysis of dissimilar welded joints in pipe supports: Structural assessment and design optimization // *Engineering Failure Analysis*. – 2012. – V. 26. – P. 31–49.
11. Tumanovskii A.G., Rezinskikh V.F. The strategy of prolonging the service life and the technical reequipment of thermal power stations // *Thermal Engineering*. – 2001. – V. 48. – № 6. – P. 431–439.
12. Dolzhanskii P.R. Peculiarities of assessing the remaining service life of steam pipelines for operation beyond the fleet resource // *Thermal Engineering*. – 2005. – V. 52. – № 8. – P. 625–629.
13. Selection and analysis of material for boiler pipes in a steam plant / V. Lazić, D. Arsić, R.R. Nikolić, D. Rakić, S. Aleksandrović, M. Djordjević, B. Hadzima // *Procedia Engineering*. – 2016. – V. 149. – P. 216–223.
14. Dubov A.A. Problems in estimating the remaining life of aging equipment // *Thermal Engineering*. – 2003. – V. 50. – № 11. – P. 935–938.
15. Реконструкция паровых турбин ПТ-60-12,8 с восстановлением ресурса и повышением технико-экономических показателей / В.В. Ермолаев, Н.Н. Гудков, А.Ю. Сосновский, С.А. Кошелев, А.Н. Бабиев, М.В. Бакурадзе, Д.Е. Губанов, А.И. Шкляр // *Теплоэнергетика*. – 2007. – № 4. – С. 28–31.
16. Effects of prior damage on the creep failure behaviour of similar and dissimilar welded CrMoV main steam pipes incorporating a partial repair / W. Sun, T.H. Hyde, J.A. Williams, A.A. Becker // *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. – 2009. – V. 86. – № 10. – P. 699–710.
17. Жакупов Г.А., Киселёв Л.А. Восстановление рабочих лопаток паровых турбин в условиях электростанций // *Энергетик*. – 2007. – № 12. – С. 28–30.
18. Estimation of remaining service life taking microdamage into account / I.A. Danyushkevskii, E.B. Kuprii, M.R. Malkin, E.A. Grin' // *Thermal Engineering*. – 2008. – V. 55. – P. 112–115.
19. Low cycle fatigue and creep fatigue interaction behavior of 9Cr-0.5Mo-1.8W-V-Nb heat-resistant steel at high temperature / X. Wang, W. Zhang, J. Gong, M.A. Wahab // *Journal of Nuclear Materials*. – 2018. – V. 505. – P. 73–84.
20. Structural criteria of recovery annealing regime selection for vver-1000 reactor pressure vessel materials / B.A. Gurovich, Y.I. Shtrombakch, E.A. Kuleshova, S.V. Fedotova // *Problems of Atomic Science and Technology*. – 2010. – № 5. – P. 50–57.
21. A novel creep-fatigue interaction damage model with the stress effect to simulate the creep-fatigue crack growth behavior / L. Xu, L. Zhao, Z. Gao, Y. Han // *International Journal of Mechanical Sciences*. – 2017. – V. 130. – P. 143–153.
22. Исследование закономерностей деформирования теплоустойчивых сталей в условиях ползучести при сложном напряженном состоянии / Ф.Ф. Гигиняк, П.А. Булах, В.Н. Можаровский, Т.Н. Можаровская // *Проблемы прочности*. – 2010. – № 4. – С. 62–70.
23. Microstructural evolution during creep of 316LN stainless steel multi-pass weld joints / V.D. Vijayanand, K. Laha, P. Parameswaran, V. Ganesan, M.D. Mathew // *Materials Science and Engineering: A*. – 2014. – V. 607. – P. 138–144.
24. Хапонен Н.А., Шевченко П.Н., Рассохин Г.И. Микрповрежденность как критерий оценки состояния металла и остаточного ресурса паропроводов ТЭС // *Безопасность труда в промышленности*. – 2004. – № 5. – С. 42–44.
25. Мороз Л.С. Механика и физика деформаций и разрушения материалов. – Л.: Машиностроение, 1984. – 224 с.
26. Иванов А.Н., Ягодкин Ю.Д. Применение дифракционных методов для технологического контроля материалов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2000. – № 8. – С. 11–15.
27. Иванов А.Н., Климанек П., Поляков А.М. Исследование субструктуры металлов рентгеновскими методами // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2000. – № 8. – С. 7–10.
28. Rybakova L.M. Mechanical properties and substructure of metals // *Metal Science and Heat Treatment*. – 1994. – V. 36. – P. 507–513.
29. The role of the structure in radiation strengthening and embrittlement of chromium-nickel steel and nickel alloys / S.N. Votinov, V.P. Kondrat'ev, V.N. Rechitskij, T.A. Krasina, V.P. Kolotushkin // *Физика и химия обработки материалов*. – 2002. – № 1. – С. 19–26.
30. Wert C.A., Thomson R.M. *Physics of solids*. – New York: McGraw-Hill, 1964. – 436 p.
31. Debye temperature of nanocrystalline Fe-Cr alloys obtained by mechanical alloying / S.M. Dubiel, B.F.O. Costa, J. Cieslak, A.C. Batista // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 649. – P. 1246–1252.
32. Габуда С.П., Лундин А.Г., Федин Э.И. Внутренняя подвижность в твердом теле. – Новосибирск: Наука, 1986. – 176 с.
33. Влияние остаточных напряжений в зонах сварного узла на сопротивление хрупким разрушениям / А.С. Заворин, Л.Л. Любимова, К.В. Буваков, А.С. Кулеш, А.А. Ташлыков, Р.Н. Кулеш // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329. – № 10. – С. 128–142.
34. The structural, elastic, electronic properties and Debye temperature of Ni3Mo under pressure from first-principles / L. Qi, Y. Jin, Y. Zhao, X. Yang, H. Zhao, P. Han // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 621. – P. 383–388.
35. Структурные аспекты циклической прочности сварного узла пароперегревателя / А.С. Заворин, Л.Л. Любимова, А.А. Ташлыков, К.В. Буваков // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329. – № 11. – С. 124–135.
36. Priymak E.Y., Gryzunov V.I. Special features of behavior of the metal of convection superheater in the process of high-temperature operation // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2011. – V. 53. – P. 136–140.
37. Use of a magnetization effect for monitoring thermal inhomogeneities in steam superheaters made of 12Kh18N12T steel / V.A. Bogachev, V.I. Sanakina, S.N. Starchikov, I.L. Timonin // *Power Technology and Engineering*. – 2008. – V. 42. – № 1. – P. 50–54.
38. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
39. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учебное пособие для вузов. – М.: Изд-во МИСиС, 2002. – 358 с.
40. Woodruff D.P., Delchart T.A. *Modern techniques of surface science*. – Cambridge: Cambridge University Press, 1994. – 586 p.
41. Масленков С.Б., Масленкова Е.А. Стали и сплавы для высоких температур: Справочник в двух книгах. – М.: Металлургия, 1991. – 382 с.

Поступила 22.02.2020 г.

Информация об авторах

Заворин А.С., доктор технических наук, профессор научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Любимова Л.Л., кандидат технических наук, доцент научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Буваков К.В., кандидат технических наук, доцент научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ташлыков А.А., кандидат технических наук, доцент научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Фисенко Р.Н., инженер организационного отдела Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 621.78:669.14-022.532

ASPECTS OF EVOLUTION OF METAL NANOSCALE CHARACTERISTICS DURING THERMAL CYCLING

Alexander S. Zavorin¹,
zavorin@tpu.ru

Lyudmila L. Lyubimova¹,
lll@tpu.ru

Konstantin V. Buvakov¹,
buvakov@tpu.ru

Alexander A. Tashlykov¹,
tashlykov@tpu.ru

Roman N. Fisenko¹,
ronifis@tpu.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

Relevance of the study is caused by the absence of experimental data, establishing a relation between submicroscopic (the third-order properties) and macroscopic properties of the first-order. Such interrelatedness, being a factor affecting the microstructure-strength ratio, can considerably facilitate a further success in solving the issues of life extension.

The aim of the study is to establish the effect of cyclic thermal loads on the root-mean-square displacements of atoms as a sign of interatomic bond strength and microdamage of metal of superheater tubes.

Object of study are specimens of heat-resistant pearlitic 12Cr1MoV steel from the weld-affected zone.

Methods include physical simulation of operation conditions by thermal cycling of specimens in the MIMP-10UE furnace, X-ray dosimetry of specimens, evaluation of internal structural stresses using X-ray diffractometer DRON, and surface morphology by means of PENSCKOPE microscope.

Results of the study established that thermal cyclic loads have effect on the root-mean-square displacements of atoms. It was shown that thermal effect results in increase of the strength of interatomic bonds. The paper demonstrates the correlation between submicro- and macroscopic characteristics of strength, as well as the fact that the amplitude of atomic thermal vibrations, being a characteristic of interatomic bonds strength, can be a diagnostic indicator of accumulation and development of metal damaging. Decrease of root-mean-square displacements amplitude during thermal cycling is explained by the hypothesis about occurrence of substitution solid solutions as a result of surface nitriding by molecular nitrogen of the atmospheric air. Under this hypothesis it was proved that one of oscillation mechanisms for internal stresses of the first-kind can be the process of surface nitriding during thermal cycling, which results in complex bonds between metal and nonmetal in the multicomponent alloyed steels, aimed at maintaining the stability of solid solution system.

Key words:

Weld seam, weld-affected zone, root-mean-square deviation of atoms, internal stress, thermal cycling.

The research was supported by the RFBR «Fundamental bases of engineering sciences» (project no. 18-08-01265).

REFERENCES

1. Antikayn P.A. Obespecheniye nadezhnoy ekspluatatsii truboprovodov teplovykh elektrostantsiy [Provision of reliable pipeline operation at thermal power stations]. *Teploenergetika*, 2000, no. 4, pp. 2–5.
2. Pal U., Kishore K., Mukhopadhyay S., Mukhopadhyay G., Bhattacharya S. Failure analysis of boiler economizer tubes at power house. *Engineering Failure Analysis*, 2019, vol. 104, pp. 1203–1210.
3. Sudakov A.V., Levchenko A.I., Danyushevskii I.A., Ivanov B.N., Smelko L.L., Nefed'ev E.Y. The strength and the service life of power-generating equipment. *Thermal Engineering*, 2003, vol. 150, no. 2, pp. 133–140.
4. Chu Q., Zhang M., Li J., Chen Y., Luo H., Wang Q. Failure analysis of a steam pipe weld used in power generation plant. *Engineering Failure Analysis*, 2014, vol. 44, pp. 363–370.
5. Zhao L., Chu F., Luo K., Li G., Wang W., Tu S. Failure analysis of branch connection on the reactor primary pipeline. *Engineering Failure Analysis*, 2018, vol. 85, pp. 137–148.
6. Jalali A., Amiri Delouei A. Failure analysis in a steam turbine stop valve of a thermal power plant. *Engineering Failure Analysis*, 2019, vol. 105, pp. 1131–1140.
7. Savchenko V.A. Several conceptual questions on lifetime management of Russian power-generating units at nuclear power stations. *Thermal Engineering*, 2000, vol. 47, no. 5, pp. 375–382.
8. Popov A.B., Perevalova E.K., Sverchkov A.Y. The problem of prolonging the service life of thermal power equipment at power stations. *Thermal Engineering*, 2003, vol. 50, no. 4, pp. 294–301.
9. Zlepko V.F., Grin' E.A., Shvetsova T.A. Tekhnicheskoye perevoorzheniye deystvuyushchikh TES s uchotom sostoyaniya metalla [Technical reequipment of effective TPS with consideration for metal condition]. *Elektricheskoye Stantsii*, 2001, no. 7, pp. 12–18.
10. Collini L., Giglio M., Garziera R. Thermomechanical stress analysis of dissimilar welded joints in pipe supports: Structural assessment and design optimization. *Engineering Failure Analysis*, 2012, vol. 26, pp. 31–49.
11. Tumanovskii A.G., Rezinskikh V.F. The strategy of prolonging the service life and the technical reequipment of thermal power stations. *Thermal Engineering*, 2001, vol. 48, no. 6, pp. 431–439.

12. Dolzhanskii P.R. Peculiarities of assessing the remaining service life of steam pipelines for operation beyond the fleet resource. *Thermal Engineering*, 2005, vol. 52, no. 8, pp. 625–629.
13. Lazić V., Arsić D., Nikolić R.R., Rakić D., Aleksandrović S., Djordjević M., Hadzima B. Selection and analysis of material for boiler pipes in a steam plant. *Procedia Engineering*, 2016, vol. 149, pp. 216–223.
14. Dubov A.A. Problems in estimating the remaining life of aging equipment. *Thermal Engineering*, 2003, vol. 50, no. 11, pp. 935–938.
15. Ermolaev V.V., Gudkov N.N., Sosnovskiy A.Y., Koshelev S.A., Babiev A.N., Bakuradze M.V., Gubanov D.E., Shklyar A.I. Rekonstruktsiya parovykh turbin PT-60-12,8 s vosstanovleniem resursa i povysheniem tekhniko-ekonomicheskikh pokazateley [Reconstruction of steam turbines PT-60-12.8 with operational life extending and performance increase]. *Teploenergetika*, 2007, no. 4, pp. 28–31.
16. Sun W., Hyde T.H., Williams J.A., Becker A.A. Effects of prior damage on the creep failure behaviour of similar and dissimilar welded CrMoV main steam pipes incorporating a partial repair. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2009, vol. 86, no. 10, pp. 699–710.
17. Zhakupov G.A., Kiselev L.A. Vosstanovlenie rabochikh lopatok parovykh turbin v usloviyakh elektrostantsiy [Reconditioning of steam turbine rotor blades under the conditions of electric power plants]. *Energetik*, 2007, no. 12, pp. 28–30.
18. Danyushevskii I.A., Kuprii E.B., Malkin M.R., Grin' E.A. Estimation of remaining service life taking microdamage into account. *Thermal Engineering*, 2008, vol. 55, pp. 112–115.
19. Wang X., Zhang W., Gong J., Wahab M.A. Low cycle fatigue and creep fatigue interaction behavior of 9Cr-0.5Mo-1.8W-V-Nb heat-resistant steel at high temperature. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, vol. 505, pp. 73–84.
20. Gurovich B.A., Shtrombakch Y.I., Kuleshova E.A., Fedotova S.V. Structural criteria of recovery annealing regime selection for vver-1000 reactor pressure vessel materials. *Problems of Atomic Science and Technology*, 2010, no. 5, pp. 50–57.
21. Xu L., Zhao L., Gao Z., Han Y. A novel creep-fatigue interaction damage model with the stress effect to simulate the creep-fatigue crack growth behavior. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2017, vol. 130, pp. 143–153.
22. Giginyak F.F., Bulakh P.A., Mozharovskiy V.N., Mozharovskaya T.N. Issledovanie zakonomernostey deformirovaniya teploustoychivyykh staley v usloviyakh polzuchesti pri slozhnom napryazhennom sostoyanii [Research of heat resistant steels deformation pattern under the conditions of creeping in a combined stress state]. *Problemy Prochnosti*, 2010, no. 4, pp. 62–70.
23. Vijayanand V.D., Laha K., Parameswaran P., Ganesan V., Mathew M.D. Microstructural evolution during creep of 316LN stainless steel multi-pass weld joints. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, vol. 607, pp. 138–144.
24. Khaponen N.A., Shevchenko P.N., Rassokhin G.I. Mikropovrezhdennost kak kriteriy otsenki sostoyaniya metalla i ostatochnogo resursa paroprovodov TES [Microdamage as a criterion for evaluation of metal condition and remaining life of TPS steam lines]. *Bezopasnost' Truda v Promyshlennosti*, 2004, no. 5, pp. 42–44.
25. Moroz L.S. *Mekhanika i fizika deformatsiy i razrusheniya materialov* [Mechanics and physics of deformation and fracture of materials]. Leningrad, Mashinostroenie Publ., 1984. 224 p.
26. Ivanov A.N., Yagodkin Y.D. Primenenie difraktsionnykh metodov dlya tekhnologicheskogo kontrolya materialov [Application of diffraction methods for in-process monitoring of materials]. *Metallovedeniye i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, 2000, no. 8, pp. 11–15.
27. Ivanov A.N., Klimanek P., Polyakov A.M. Issledovanie substrukturny metallov rentgenovskimi metodami [Study of metal substructure by X-ray methods]. *Metallovedeniye i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, 2000, no. 8, pp. 7–10.
28. Rybakova L.M. Mechanical properties and substructure of metals. *Metal Science and Heat Treatment*, 1994, vol. 36, pp. 507–513.
29. Votinov S.N., Kondrat'ev V.P., Rechitskiy V.N., Krasina T.A., Kolotushkin V.P. The role of the structure in radiation strengthening and embrittlement of chromium-nickel steel and nickel alloys. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*, 2002, no. 1, pp. 19–26.
30. Wert C.A., Thomson R.M. *Physics of solids*. New York, McGraw-Hill, 1964. 436 p.
31. Dubiel S.M., Costa B.F.O., Cieslak J., Batista A.C. Debye temperature of nanocrystalline Fe–Cr alloys obtained by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 649, pp. 1246–1252.
32. Gabuda S.P., Lundin A.G., Fedin E.I. *Vnutrennyaya podvizhnost v tverdom tele* [Intrinsic mobility in solid bodies]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1986. 176 p.
33. Zavorin A.S., Lyubimova L.L., Buvakov K.V., Kulesh A.S., Tashlykov A.A., Kulesh R.N. Influence of residual stresses on resistance to brittle fracture in weldment zones. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 10, pp. 128–142. In Rus.
34. Qi L., Jin Y., Zhao Y., Yang X., Zhao H., Han P. The structural, elastic, electronic properties and Debye temperature of Ni3Mo under pressure from first-principles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 621, pp. 383–388.
35. Zavorin A.S., Lyubimova L.L., Tashlykov A.A., Buvakov K.V. Structural aspects of cyclical strength of a superheater weldment. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 11, pp. 124–135. In Rus.
36. Priymak E.Y., Gryzunov V.I. Special features of behavior of the metal of convection superheater in the process of high-temperature operation. *Metal Science and Heat Treatment*, 2011, vol. 53, pp. 136–140.
37. Bogachev V.A., Sanakina V.I., Starchikov S.N., Timonin I.L. Use of a magnetization effect for monitoring thermal inhomogeneities in steam superheaters made of 12Kh18N12T steel. *Power Technology and Engineering*, 2008, vol. 42, no. 1, pp. 50–54.
38. Rusakov A.A. *Rentgenografiya metallov* [X-ray analysis for metals]. Moscow, Atomizdat Publ., 1977. 480 p.
39. Gorelik S.S., Skakov Y.A., Rastorguev L.N. *Rentgenograficheskiy i elektronno-opticheskiy analiz* [X-ray and electron-optical analysis]. Moscow, MISIS Publ., 2002. 358 p.
40. Woodruff D.P., Delchart T.A. *Modern techniques of surface science*. Cambridge, Cambridge University Press, 1994. 586 p.
41. Maslenkov S.B., Maslenkova E.A. *Stali i splavy dlya vysokikh temperatur* [Steel and alloys for high temperatures]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1991. 382 p.

Received: 22 February 2020.

Information about the authors

Alexander S. Zavorin, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Lyudmila L. Lyubimova, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Konstantin V. Buvakov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexander A. Tashlykov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Roman N. Fisenko, engineer, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 626.80 (571.621)

ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В КОМПОНЕНТАХ МАЛОЙ РЕКИ (НА ПРИМЕРЕ ОСУШИТЕЛЬНОЙ МЕЛИОРАЦИИ)

Зубарев Виталий Александрович,
Zubarev_1986@mail.ru

Институт комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН,
Россия, 679016, г. Биробиджан, ул. Шолом-Алейхема, 4.

Актуальность исследования заключается в необходимости оценки таких природных компонентов малой реки, как донные отложения и водные растения, которые способны аккумулировать различные поллютанты, поступающие с территории водосбора, и могут служить индикатором экологического состояния загрязнения воды в реке.

Цель: анализ изменения концентраций тяжелых металлов в компонентах малой реки (на примере осушительной мелиорации).

Объекты: поверхностные воды, донные отложения и водные растения, подверженные влиянию осушительной мелиорации.

Методы: фильтрация проб воды через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм для отдельного определения растворенной и взвешенной форм тяжелых металлов. Отбор проб донных отложений штанговым дночерпателем Гр-91 на глубине 25 см от поверхности залегания. Кислотное разложение проб донных отложений и растительности в микроволновой системе «Mars-6», измельчение в планетарной мельнице «Pulverisette 6», определение тяжелых металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре «Solaar 6M».

Результаты. Под влиянием осушения в поверхностных водах происходит увеличение концентраций растворенных и взвешенных форм тяжелых металлов, в особенности Fe и Pb, превышающих значения предельно-допустимых концентраций в 3 раза. В донных отложениях происходит накопление тяжелых металлов в 1,5–2 раза выше по отношению к верхнему течению реки, однако при изменении химических и гидрологических параметров среды металлы переходят опять в водоток, являясь источником вторичного загрязнения. Наиболее интенсивные процессы осаждения рассчитаны для Fe ($IgK_{распр}=5,06$), Pb ($IgK_{распр}=4,76$), а также для Zn ($IgK_{распр}=4,60$). Средний характер седиментации прослеживается для Mn и Cu ($IgK_{распр}=3,36$). Для Ni коэффициент имеет минимальное значение ($IgK_{распр}=2,82$), что говорит об обратных процессах миграции металла из донных отложений в воду. Осушительная мелиорация, меняя гидрохимические и гидрологические характеристики водотоков, приводит к увеличению концентраций тяжелых металлов в макрофитах в 2–3 раза.

Ключевые слова:

Среднеамурская низменность, малые реки, водная растительность, тяжелые металлы, донные отложения, осушительная мелиорация.

Введение

Территория Среднеамурской низменности характеризуется высокой переувлажненностью земель, что и обусловило необходимость проведения специальных агротехнических работ, так как избыточная обводненность почвенного покрова являлась большим тормозом в экономическом и социальном развитии региона [1]. Из-за переувлажнения земель земледельцы на почвах с нерегулярным водным режимом недобирали до 40 % урожая сельскохозяйственных культур. Эти причины предопределили широкомасштабное гидромелиоративное осушение переувлажненных земель. На начальном этапе (1930–1940 гг.) строительство мелиоративных систем проводилось почти без учета требований охраны природной среды, что оказало весьма ощутимое воздействие на окружающую среду.

Существующая в бассейне р. Амур сеть экологических наблюдений за состоянием малых водотоков фрагментарна и основным задачам мониторинга отвечает не полностью. Большая часть малых рек наблюдениями не охвачена.

Одно из наиболее существенных негативных влияний на компоненты экосистемы водотока (поверхностные воды, донные отложения, макрофиты) оказывают тяжелые металлы (ТМ). В группу наиболее распространенных ТМ, по мнению многих авторов, входят: Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Pb и их соли [2]. Опас-

ность в водной экосистеме усиливается тем, что ТМ не подвержены процессам разложения, а способны образовывать различные комплексные соединения, участвуют в гидролизе, процессе окисления–восстановления, а также могут мигрировать и аккумулироваться в различных компонентах водотока. Поэтому для экологической оценки водотоков, находящихся в условиях постоянного антропогенного прессинга, необходимо исследовать содержание различных ТМ в компонентах экосистем и изучать особенности их аккумуляции и миграции по компонентам реки [3]. Результаты таких исследований позволяют предложить более эффективные рекомендации для сохранения и устойчивого использования преобразованных малых рек.

Целью работы является оценка концентраций ТМ в компонентах малой реки Среднеамурской низменности под влиянием осушительной мелиорации.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования послужила р. Солонечная, являющаяся водоприемником дренажных вод с осушительных мелиорационных систем [4], площадь преобразования ее бассейна осушительной мелиорацией составляет более 20 %.

Река Солонечная (рисунок) имеет площадь водосбора 484 км², длину – 50 км, берет свое начало из юго-западных склонов хребта Чурки, впадает в

р. Амур. На всем протяжении река течет в глубокой заболоченной долине, в нее впадают множество осушительных каналов, соединенных между собой в единую сеть. В нижнем течении реки русло искусственно спрямлено. Глубина реки в среднем ее течении составляет 1,5–2 м, а ширина не более 5 м. В районе проведения осушительных работ течение слабо выражено, иногда не наблюдается вовсе. Бассейн р. Солонечная занят на 10 тыс. га сельскохозяйственными угодьями, в основном пашнями, пастбищами и улучшенными сенокосами, имеющими лугово-болотный и лугово-глинистый тип почв, разнотравно-луговой и болотной растительностью [5].

На выбранном водотоке в период с 2009 по 2018 гг. производился отбор проб выше и ниже течения, а

также в месте впадения осушительного канала в водоток. Выбор определенных точек отбора производился на основании предварительной гидрологической и гидрохимической рекогносцировки. Поверхностные воды отбирали в соответствии с ГОСТ 51592-2000 [6], донные отложения – по ГОСТ 17.1.5.01-80 [7]. В каждой точке отбор проб производился в трехкратной повторяемости. Общее количество проб поверхностных вод – 150, донных отложений – 150, а водной растительности – 50 образцов. Отбор проб производился на середине реки.

Программа исследований включала оценку экологического состояния, поверхностных и донных отложений, гидробиологические исследования и статистическую обработку данных.

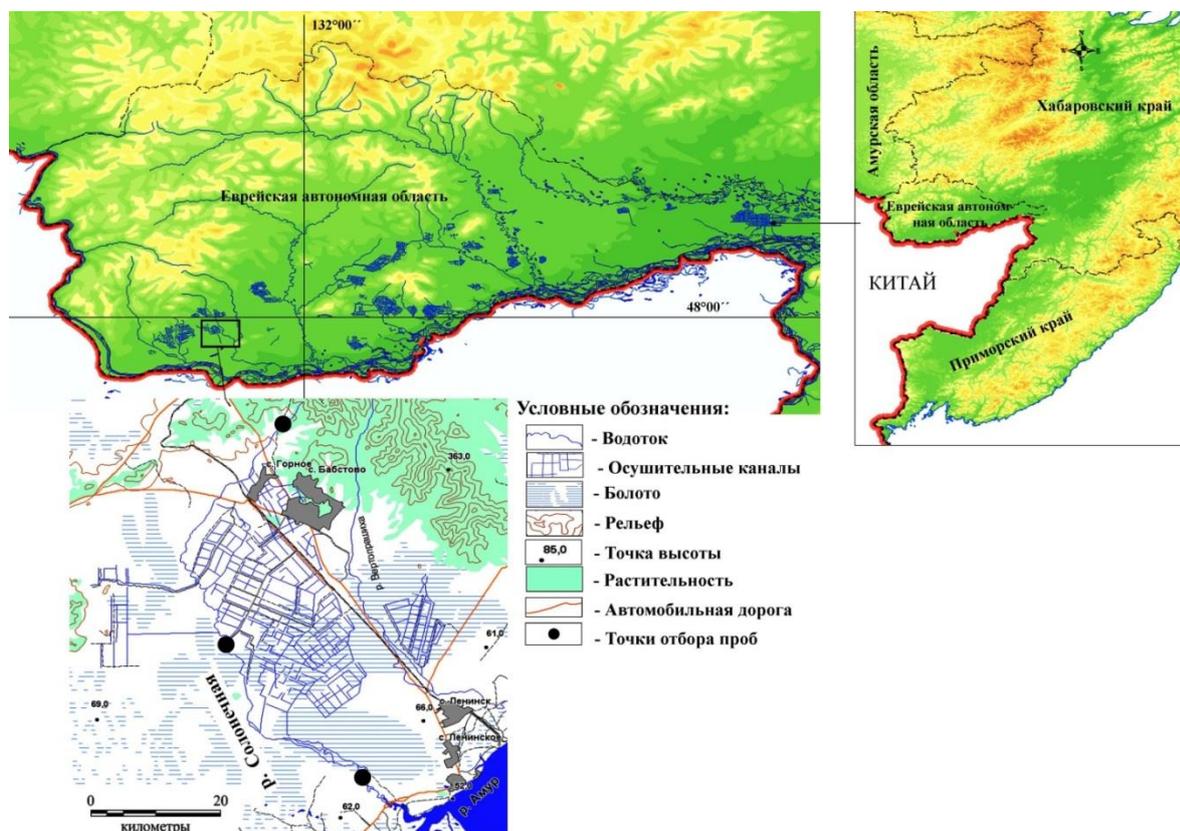


Рисунок. Расположение района исследования

Figure. Location of the study area

Для раздельного определения растворенной и взвешенной форм ТМ пробы воды фильтровались через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм. Определение общего содержания ТМ в фильтрате требует предварительной процедуры деструкции ее связанных органических и неорганических форм и их перевода в аналитически определяемые формы. Разложение проб проводилось с использованием микроволновой системы «Mars-6», предназначенной для разложения объектов с органической и неорганической матрицами при подготовке проб к инструментальному анализу.

Пробы донных отложений отбирались штанговым дночерпателем Гр-91 на глубине 25 см от поверхности залегания. Пробы донных отложений помещались в

предварительно подготовленные (очищенные 1М HCl и промытые дистиллированной водой) полиэтиленовые контейнеры и хранились замороженными. В лаборатории образцы донных отложений высушивались при комнатной температуре в чистом помещении. Далее образцы донных отложений были отквартованы для получения средней пробы массой 50 г. Образцы в дальнейшем подвергались измельчению в планетарной мельнице «Pulverisette 6» до мелкой фракции >1 мкм. Масса измельченной пробы, которую использовали для анализа, составляла около 5 г. Для определения валового содержания ТМ все образцы донных отложений были подвержены кислотному разложению (HNO₃ ОСЧ) в микроволновой системе «Mars-6».

Для анализа транзита и аккумуляции тяжелых металлов из воды в донные отложения был применен коэффициент распределения [8–10]:

$$\lg K_{распр} = \frac{[M_{до}]}{[M_{вода}]},$$

где $\lg K_{распр}$ – коэффициент распределения; $[M_{до}]$ – содержание металла в донных отложениях, мг/кг; $[M_{вода}]$ – содержание металла в воде, мг/дм³.

Из макрофитов были выбраны растения семейства рдестовые: *Potamogeton perfoliatus*, относящиеся к группе погруженных укореняющихся гидрофитов [11, 12]. Для определения валового содержания ТМ все образцы были подвержены кислотному разложению (HNO₃ ОСЧ) в микроволновой системе «Mars-6».

Содержание растворенных (фильтрат речной воды) и взвешенных (осаждающиеся на фильтре) форм ТМ, а также валовых концентраций ТМ в донных отложениях и водной растительности определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе «ThermoElectron SOLAAR 6M». Все исследования проводили на лабораторной базе ИКАРП ДВО РАН, аналитик – Зубарев В.А.

Результаты и их обсуждение

Многочисленными исследованиями было показано, что ТМ при попадании в водоток превращаются в более токсичные формы по сравнению с исходными [13, 14], но в первую очередь нас интересовали растворимые формы как наиболее доступные для гидробионтов и регламентируемые в водоемах различного назначения. Оценка и анализ растворенных форм ТМ позволяет определить уровень загрязненности речной экосистемы, а также дает потенциал понять механизмы формирования состава воды и процессов, происходящих в водной среде [15, 16].

Таблица 1. Концентрации тяжелых металлов в воде р. Солонечная в 2009–2018 гг., мг/дм³

Table 1. Concentrations of heavy metals in the river Solnechnaya in 2009–2018, mg/dm³

Тяжелые металлы Heavy metals	Верхнее течение Upstream	Осушительный канал Drainage channel	Нижнее течение Downstream
Fe	0,6 1,7	1,02 6,8	0,8 5,1
Mn	0,03 0,2	0,15 1,7	0,09 0,9
Pb	0,005 0,02	0,1 0,04	0,03 0,06
Zn	0,02 0,01	0,04 0,1	0,05 0,06
Cu	0,01 0,01	0,03 0,09	0,02 0,05
Ni	0,01 0,00	0,01 0,02	0,01 0,01

Примечание: Числитель – растворенная, знаменатель – взвешенная форма.

Note: The numerator is the dissolved form, the denominator is the weighted form.

Железо является характерным элементом природных вод Среднеамурской низменности [17], что свя-

зано главным образом с природными факторами, а также с особенностями формирования состава вод. Одной из причин повышенного содержания Fe в речных водах является широко распространенная заболоченность водосборных бассейнов Среднеамурской низменности [18]. ПДК Fe для речных вод составляет 0,3 мг/дм³. Во всех исследуемых образцах воды валовое железо на 70–80 % мигрирует во взвешенной форме, и около 20–30 % приходится на растворенные формы. Наименьшее содержание Fe прослеживается в воде, отобранной в верхнем течении реки, при этом данная концентрация превышает значения ПДК в два раза. Наличие на территории области достаточно крупного железорудного района обусловило повышенное содержание железа в поверхностных водах. В месте впадения осушительного канала в водоток прослеживается увеличение концентраций растворенных форм Fe в 1,5 раза, а взвешенных форм в четыре раза. При проведении осушительных работ создаются условия улучшенной аэрации, что связано с процессами выщелачивания из почв этого элемента из нижележащих горизонтов.

Марганец, так же как и железо, является типоморфным элементом природных вод Среднеамурской низменности, его высокие концентрации связаны в основном с процессами выщелачивания железомарганцевых руд. ПДК Mn в поверхностных водах – 0,1 мг/дм³. Минимальное содержание растворенной формы Mn обнаружено в верхнем течении реки 0,03 мг/дм³, что не превышает значений ПДК. Во всех исследуемых точках отбора проб Mn более чем на 80 % находится во взвешенной форме. В месте впадения мелиоративного канала в водоток его концентрация возрастает в 6 раз за счет повышенного содержания органических веществ и преобладания в их составе взвешенных глинистых частиц [19]. В результате осаждения взвешенных веществ марганец способен накапливаться в донных отложениях в значительных количествах.

Цинк. Одним из источников поступления Zn в природные воды являются процессы разрушения и растворения горных пород и минералов, а также железных и сульфидных руд [20]. По результатам наших исследований в верхних течениях реки обнаружены самые низкие концентрации цинка, при этом примерно на 70 % он представлен в растворенной форме и на 30 % во взвешенной. В дренажных водах, поступающих с осушительных систем, его валовое содержание возросло в 5 раз, при этом на 80 % Zn представлен во взвешенной форме и всего 20 % приходится на растворенную форму.

Свинец относится к I классу опасности. ПДК свинца составляет 0,03 мг/дм³. В природных поверхностных водах свинец образует малорастворимые соединения, сравнительно легко вступая в реакции с различными соединениями в воде [21]. По результатам наших исследований в верхнем течении реки концентрация свинца мене 0,01 мг/дм³. В точках отбора проб впадения осушительной системы в водоток содержание Pb становится 0,1 мг/дм³, что превышает значения ПДК в 3 раза. В данных точках отбора проб

основной формой миграции является растворенная – около 75 %, в виде минеральных и органоминеральных комплексов, а также простых ионов. В нижнем течении реки валовая концентрация Pb снижается, при этом на 60 % он находится во взвешенной форме. Особенностью транзита–аккумуляции свинца в природных водах является процесс осаждения и комплексообразования с органическими лигандами [22].

Медь в поверхностных водах, в районе сельскохозяйственного производства, поступает со сточными водами при использовании пестицидов и фунгицидов (хлорокись меди, медный купорос, бордоская жидкость и др.) [23, 24]. Валовая концентрация меди (растворенная и взвешенная форма) в поверхностных водах выше района проведения осушения равна 0,02 мг/дм³, 50 % представлено в растворенной и столько же во взвешенной форме. В месте впадения осушительного канала в водоток концентрация Cu по сравнению с фоном возрастает в 6 раз и равна 0,12 мг/дм³. Основной формой миграции становится взвешенная форма – 70 %. В нижнем течении содержание меди снижается до 0,07 мг/дм³, при этом на 80 % он существует во взвешенной форме и 20 % (0,02 мг/дм³) приходится на взвешенную форму.

Никель. Присутствие никеля в природной воде в значительной степени обусловлено составом пород, через которые проходит вода [25]. Во всех точках отбора проб на водотоке прослеживаются низкие концентрации никеля, что обусловлено сорбцией ионов, соосаждением его на гидроокиси железа.

Таким образом, сформировавшаяся ситуация на реке Солонечная, принимающей дренажные воды с сельскохозяйственных земель, представляет возможную экологическую опасность для водотока, о чем свидетельствует повышенное содержание ТМ в нижнем течении реки. Однако с точки зрения экологического мониторинга водного объекта важное значение имеют данные о содержании ТМ не только в воде, но и в донных отложениях, которые могут полноценно отражать экологическое состояние водоема и информировать о загрязнении вследствие антропогенной деятельности на водосборной территории [26].

Таблица 2. Концентрации тяжелых металлов в донных отложениях р. Солонечная 2009–2018 гг., мг/кг

Table 2. Concentrations of heavy metals in the bottom sediments of the Solnechnaya river 2009–2018, mg/kg

Тяжелые металлы Heavy metals	Верхнее течение Upstream	Осушительный канал Drainage channel	Нижнее течение Downstream
Fe	62229,8±202,3	77158,8±203,3	70610,0±164,6
Mn	608,9±8,4	995,2±20,3	896,2±10,1
Pb	87,2±6,1	204,3±5,3	186,6±6,9
Zn	18,4±1,3	65,9±5,9	59,7±5,2
Cu	21,1±3,8	51,9±4,5	49,5±2,5
Ni	21,6±0,6	24,0±1,9	23,7±1,4

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, под влиянием мелиорации происходит накопление ТМ в донных отложениях, что может говорить об интенсивности влияния осушения на водоток. В период

промывного типа водного режима 2013 г. наблюдается снижение концентраций Pb, Zn и Cu вследствие выпадения большого количества атмосферных осадков. Для марганца и никеля прослеживается осаждение и, как следствие, увеличение концентраций этих элементов.

Для анализа процессов транзита–аккумуляции ТМ в системе «вода – донные отложения» нами был применен расчет коэффициента распределения $IgK_{распр}$, который позволяет определить периоды максимального содержания ТМ в донных отложениях и дает потенциал прогнозирования исследуемых факторов на процессы перераспределения ТМ [27, 28].

По результатам проведенных исследований выяснилось, что при изменении pH воды в сторону слабощелочной реакции среды до 7,8 и снижении скорости течения воды и растворенного кислорода происходит осаждение ТМ в донные отложения. Наиболее интенсивные процессы осаждения рассчитаны для Fe ($IgK_{распр}=5,06$), Pb ($IgK_{распр}=4,76$), а также для Zn ($IgK_{распр}=4,60$). Средний характер седиментации прослеживается для Mn и Cu ($IgK_{распр}=3,36$). Для Ni коэффициент имеет минимальное значение ($IgK_{распр}=2,82$), что говорит об обратных процессах миграции металла из донных отложений в воду.

Таким образом, под влиянием осушительной мелиорации происходит накопление концентрации ТМ в донных отложениях, по отношению к верхнему течению реки превышают концентрации ТМ в 2–4 раза. Следовательно, под влиянием стоков дренажных вод создаются условия для накопления ТМ в донных отложениях, однако при изменении различных параметров водотока ТМ из донных отложений опять могут попасть в воду, тем самым может развиться ситуация опасная для водной экосистемы в целом.

Повышенное содержание ТМ в воде и донных отложениях определяет вероятность их накопления в водной растительности, которая играет важную роль среди компонентов, составляющих водную экосистему [29]. Аккумулируя различные соединения, в том числе ТМ, водные растения удерживают их в течение всего вегетационного периода до своего отмирания и разложения [30, 31].

Результаты наших исследований показывают заметное влияние мелиорирования по величине накопления ТМ в стебле и листе рдеста пронзеннолистного, отобранных в разных точках водотока (табл. 3).

Таблица 3. Концентрации тяжелых металлов в водных растениях *Potamogeton perfoliatus*, мг/кг

Table 3. Concentrations of heavy metals in aquatic plants *Potamogeton perfoliatus*, mg/kg

Тяжелые металлы Heavy metals	Верхнее течение Upstream	Осушительный канал Drainage channel	Нижнее течение Downstream
Fe	7940±100	17010±130	10730±99
Mn	281±50	1149±63	904±96
Pb	117±30	624±23	429±41
Zn	3,5±0,1	11,3±0,5	9,3±1,1
Cu	2,6±0,1	6,4±0,3	3,9 ±0,3
Ni	0,03±0,001	0,1±0,02	0,09±0,01

Проведенные исследования показали, что по содержанию тяжелых металлов в водных растениях можно выстроить следующий концентрационный ряд: $Fe > Mn > Pb > Zn > Cu > Ni$. Наименьшая аккумуляция ТМ в растениях найдена в точках отбора проб верхнего течения реки. Наибольшее накопление металлов обнаружено в точках отбора проб непосредственного впадения осушительного канала в реку, содержание Mn и Pb увеличивается в 4,5–5 раз, Ni и Zn – в 3 раза, а Fe и Cu – 2 раза, по сравнению с верхним течением реки. В нижнем течении реки концентрация железа, свинца и никеля примерно в 1,5–2 раза, а марганца и цинка – в 4–5 раз больше по отношению к верхнему течению. Таким образом, осушительная мелиорация, меняя гидрохимические и гидрологические характеристики водотоков, приводит к увеличению концентраций ТМ в макрофитах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронов Б.А., Махинов А.Н. Комплексные экспедиционные исследования природной среды бассейна реки Амур // Вестник ДВО РАН. – 2009. – № 3. – С. 3–14.
2. Influence of agrochemical rehabilitation on the heavy metal migration to the water / Yu. Mazhayskiy, O. Chernikova, A. Karpov, O. Mischeikaite // AGROFOR International Journal. – 2017. – V. 2. – Iss. 1. – P. 83–90. URL: <http://doi.org/10.7251/AGRENG1701083M> (дата обращения 02.02.2020).
3. Аминева А.А., Суюндуков Я.Т., Янтурин И.Ш. Миграция тяжелых металлов в водных экосистемах геохимической провинции Зауралья (на примере озера Чебаркуль Республики Башкортостан) // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2016. – № 5. – С. 36–40.
4. Зубарев В.А., Мишук С.Н. Изменение концентраций тяжелых металлов почв юга Среднеамурской низменности при длительном сельскохозяйственном использовании // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 8. – С. 18–26. URL: <http://doi.org/10.18799/24131830/2019/8/2208> (дата обращения 02.02.2020).
5. Zubarev V.A., Kogan R.M. Ecological conditions of watercourses in the Middle Amur Lowland in the areas of drainage reclamation // Water Resources. – 2017. – V. 44. – № 7. – P. 940–951. URL: <http://doi.org/10.1134/S0097807817070144> (дата обращения 02.02.2020).
6. ГОСТ 51592–2000 Вода. Общие требования к отбору проб. – М.: Стандартинформ, 2008. – 48 с.
7. ГОСТ 17.1.5.01–80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 7 с.
8. Физико-химические аспекты миграционных процессов тяжелых металлов в природных водных системах / О.А. Давыдова, Е.В. Коровина, Е.С. Ваганова, И.Т. Гусева, Б.А. Красун, М.А. Исаева, Т.Ю. Марцева, В.В. Мулюкова, Е.С. Климов, М.В. Бузаева // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2016. – Т. 8. – № 2. – С. 40–50. URL: <http://doi.org/10.14529/chem160205> (дата обращения 02.02.2020).
9. Petrosyan V., Pirumyan G., Perikhanyan Y. Determination of heavy metal background concentration in bottom sediment and risk assessment of sediment pollution by heavy metals in the Hrazdan River (Armenia) // Applied Water Science. – 2019. – V. 9. – Iss. 4. – P. 1–9. URL: <http://doi.org/10.1007/s13201-019-0996-7> (дата обращения 02.02.2020).
10. Нахшина Е.П. Тяжелые металлы в системе «вода – донные отложения» водоемов (обзор) // Гидробиологический журнал. – 1985. – № 2. – С. 80–90.
11. Уваров А.Г. Оценка степени загрязнения тяжелыми металлами реки Москвы и возможность использования макрофитов рода *Potamogeton* для биомониторинга тяжелых металлов в

Выводы

1. Под влиянием осушения в поверхностных водах происходит увеличение концентраций растворенных и взвешенных форм тяжелых металлов, в особенности Fe и Pb, превышающих значения предельно-допустимых концентраций в 3 раза.
2. В донных отложениях происходит накопление тяжелых металлов, однако при изменении химических и гидрологических параметров среды они переходят опять в водоток, являясь источником вторичного загрязнения.
3. Осушительная мелиорация, меняя гидрохимические и гидрологические характеристики водотоков, приводит к увеличению концентраций тяжелых металлов в макрофитах в 2–3 раза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-32-01100-ОГН.

- реке // Известия Самарского научного центра РАН. – 2015. – Т. 17. – № 6. – С. 150–158.
12. Фомина А.А., Тихомирова Е.И., Коралева А.И. Анализ содержания тяжелых металлов в высших водных растениях Волгоградского водохранилища в районе агломерации Саратов–Энгельс // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2016. – Т. 18. – № 2 (3). – С. 822–826.
13. Содержание и миграция тяжелых металлов в компонентах экосистем Волгоградского водохранилища / Е.К. Еськов, В.М. Зубкова, Н.Ю. Белозубова, В.П. Болотов // Аграрная наука. – 2015. – № 1. – С. 14–15.
14. Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes / Ruchita Dixit, Wasiullah, Deepti Malaviya, Kuppusamy Pandiyan, U.B. Singh, Asha Sahu, Renu Shukla, B.P. Singh, J.P. Rai, Pawan Kumar Sharma, Harshad Lade, Diby Paul // Sustainability. – 2015. – V. 7. – P. 2189–2212. URL: <http://doi.org/10.3390/su7022189> (дата обращения 02.02.2020).
15. Трансформация минерального состава донных отложений от истоков к устьям рек / О.Г. Савичев, В.А. Домаренко, Е.В. Перегудина, О.Е. Лепокурова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 7. – С. 43–56.
16. Чудаева В.А., Шестеркин В.П., Чудаев О.В. Микроэлементы в поверхностных водах бассейна реки Амур // Водные ресурсы. – 2011. – Т. 38. – № 5. – С. 606–617.
17. Левшина С.И. Распределение железа в поверхностных водах бассейна Среднего и Нижнего Амура // Водные ресурсы. – 2012. – Т. 39. – № 4. – С. 377–384.
18. Фоновые гидрохимические показатели поверхностных вод бассейна реки Вах Ханты-Мансийского автономного округа – Югры / В.А. Пуртов, И.В. Завьялова, Д.А. Селиванова, Н.С. Ремень // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2013. – № 4. – С. 31–38.
19. Дударева И.А., Алимова Г.С., Токарева А.Ю. Марганец в воде и донных отложениях нижнего течения реки Иртыш // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 8. – С. 70–74.
20. Хайсанова Т.С. Факторы, влияющие на бактериально-химические процессы переработки сульфидных руд // Записки горного института. – 2019. – № 235. – С. 47–54. URL: <http://doi.org/10.31897/PMI.2019.1.47> (дата обращения 02.02.2020).
21. Elements in water, suspended particulate matter and sediments of the Sava River / J. Vidmar, T. Zuliani, P. Novak, A. Drinčić, J. Ščančar, R. Milačić // Journal of Soils and Sediments. – 2017. – V. 17. – Iss. 7. – P. 1917–1927. URL: <http://doi.org/10.1007/s11368-016-1512-4> (дата обращения 02.02.2020).
22. Fischer E., Constant M.G. Determination of lead complexation in lake water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition // Analytica Chimica Acta. – 2001. – V. 432. – Iss. 1. – P. 11–20. URL: [http://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01353-2](http://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01353-2) (дата обращения 02.02.2020).

23. Янин Е.П. Источники и пути поступления тяжелых металлов в реки сельскохозяйственных районов // Экологическая экспертиза. – 2004. – № 4. – С. 67–90.
24. Potential sources of anthropogenic copper inputs to European agricultural soils / P. Panagos, C. Ballabio, E. Lugato, A. Jones, P. Borrelli, S. Scarpa, A. Orgiazzi, L. Montanarella // Sustainability. – 2018. – V. 10. – P. 2380. URL: <https://doi.org/10.3390/su10072380> (дата обращения 02.02.2020).
25. Hydrochemical study of water collected at a section of the Lower Volta River (Akuse to Sogakope area), Ghana / E.K. Gampson, V.K. Nartey, A.A. Golow, T.T. Akiti // Applied Water Science. – 2014. – V. 4. – Iss. 2. – P. 129–143. URL: <http://doi.org/10.1007/s13201-013-0136-8> (дата обращения 02.02.2020).
26. Косинова И.И., Соколова Т.В. Методологические особенности оценки экологического состояния донных отложений искусственно созданных водных объектов // Вестник ВГУ. Серия: Геология. – 2015. – № 3. – С. 113–121.
27. Edwards C.A. Assessing the effects of environmental pollutants on soil organisms, communities, processes and ecosystems // European Journal of Soil Biology. – 2002. – V. 38. – Iss. 3–4. – P. 225–231. URL: [http://doi.org/10.1016/S1164-5563\(02\)01150-0](http://doi.org/10.1016/S1164-5563(02)01150-0) (дата обращения 02.02.2020).
28. Загрязнение донных отложений реки Клязьма тяжелыми металлами и мышьяком в пределах Московской области / Б.И. Корженевский, Г.Ю. Толкачев, Т.А. Ильина, А. Валиева // Мелиорация и водное хозяйство. – 2019. – № 3. – С. 34–39.
29. Галдеева О.Ф., Козловская О.В., Копнина А.Ю. Экологические аспекты накопления тяжелых металлов в высших водных растениях в процессе фиторемедиации // Самарский научный вестник. – 2018. – Т. 7. – № 3 (24). – С. 23–27.
30. Freedman B., Lacoul P. Environmental influences on aquatic plants in freshwater ecosystems // Environmental Reviews. – 2006. – V. 14. – № 2. – P. 89–136. URL: <http://doi.org/10.1139/A06-001> (дата обращения 02.02.2020).
31. Assessment of anthropogenic influence on heavy metals contamination in the aquatic ecosystem components: water, sediment, and fish / M. Safiur Rahman, Narottam Saha, A. Hossain Molla, Sharif M. Al-Reza // Soil and Sediment Contamination: an International Journal. – 2014. – V. 23. – № 4. – P. 353–373. DOI: 10.1080/15320383.2014.829025

Поступила 12.03.2020 г.

Информация об авторах

Зубарев В.А., научный сотрудник, Институт комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН.

UDK 626.80 (571.621)

CHANGE OF CONCENTRATIONS OF HEAVY METALS IN THE COMPONENTS OF A SMALL RIVER (ON THE EXAMPLE OF DRAINAGE RECLAMATION)

Vitaliy A. Zubarev,
Zubarev_1986@mail.ru

Institute for the Integrated Analysis of Regional Problems, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Sholem Aleichem street, Birobidzhan, 679016, Russia.

The relevance of the research lies in the need to assess such components of watercourse ecosystem as bottom sediments and aquatic plants that are able to accumulate various pollutants from the catchment area and can serve as indicators of the ecological state of pollution of the surface watercourse.

The aim of the work is an environmental assessment of small rivers of the Middle Amur Lowland under the influence of drainage reclamation according to the content of heavy metals.

Objects: surface water, bottom sediments and aquatic plants susceptible to drainage reclamation.

Methods: filtering water samples through membrane filters with a pore diameter of 0,45 μm for the separate determination of dissolved and suspended forms of heavy metals; sampling of bottom sediments with a Gr-91 rod-type dredger at a depth of 25 cm from the bedding surface; acid decomposition of samples of bottom sediments and vegetation in the «Mars-6» microwave system, grinding in a «Pulverisette 6» planetary mill, determination of heavy metals by atomic absorption spectrometry on a «Solaar 6M» spectrometer.

Results. In surface waters, there is an increase in gross concentrations of heavy metals, especially iron and lead, exceeding the maximum permissible concentrations by three times. The accumulation of various pollutants takes place in bottom sediments, however, when the chemical and hydrological parameters of the environment change, they again pass into the watercourse, thereby being a source of secondary pollution. The most intense deposition processes were calculated for Fe (lgK=5,06), Pb (lgK=4,76), as well as for Zn (lgK=4,60). The average character of sedimentation can be traced for Mn and Cu (lgK=3,36). For Ni, the coefficient has a minimum value (lgK=2,82), which indicates metal reverse migration from bottom sediments to water. Under the influence of drainage, an increase in concentration of heavy metals in macrophytes occurs.

Key words:

Middle Amur lowland, small rivers, aquatic vegetation, heavy metals, bottom sediments, drainage reclamation.

The research was financially supported by the RFBR within the science project no. 17-32-01100-OIH.

REFERENCES

- Voronov B.A., Makhinov A.N. Kompleksnyye ekspeditsionnyye issledovaniya prirodnoy sredy basseyna reki Amur [Complex field works of the environment of the Amur river basin]. *Vestnik DVO RAN*, 2009, vol. 3, pp. 3–14.
- Mazhayskiy Yu., Chernikova O., Karpov A., Miseckaite O. Influence of agrochemical rehabilitation on the heavy metal migration to the water. *AGROFOR International Journal*, 2017, vol. 2, no. 1, pp. 83–90. Available at: <http://doi.org/10.7251/AGRENG1701083M> (accessed 2 February 2020).
- Amineva A.A., Suyundukov Ya.T., Yanturin I.Sh. Migratsiya tyazhelykh metallov v vodnykh ekosistemakh geokhimicheskoy provintsii Zauralya (na primere ozera Chebarkul Respubliki Bashkortostan) [Heavy metal migration in water ecosystems of geochemical province of Trans Urals (on the example of the lake Chebarkul in the Republic of Bashkortostan)]. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2016, vol. 5, pp. 36–40.
- Zubarev V.A., Mishchuk S.N. Changes in concentration of heavy metals in soils of Middle Amur lowland under conditions of long period of agricultural use. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 8, pp. 18–26. In Rus. Available at: <http://doi.org/10.18799/24131830/2019/8/2208> (accessed 2 February 2020).
- Zubarev V.A., Kogan R.M. Ecological conditions of watercourses in the Middle Amur Lowland in the areas of drainage reclamation. *Water Resources*, 2017, vol. 44, no. 7, pp. 940–951. Available at: <http://doi.org/10.1134/S0097807817070144> (accessed 2 February 2020).
- GOST 51592–2000. Voda. Obshchie trebovaniya k otboru prob [Water. General requirements for sampling]. Moscow, Standartinform Publ., 2008. 48 p.
- GOST 17.1.5.01–80. Okhrana prirody. Gidrosfera. Obshchie trebovaniya k otboru prob donnykh otlozheniy vodnykh obektov dlya analiza na zagryaznennost [Nature protection. Hydrosphere. General requirements for sampling of bottom sediments of water objects for their pollution analysis]. Moscow, Izdatelstvo standartov Publ., 2002. 7p.
- Davydova O.A., Korovina E.V., Vaganova E.S., Guseva I.T., Krasun B.A., Isaeva M.A., Marceva T.Yu., Mulyukova V.V., Klimov E.S., Buzaeva M.V. Physical-chemistry aspects of migratory processes of heavy metals in natural aqueous systems. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2016, vol. 8, no. 2, pp. 40–50. In Rus. Available at: <http://doi.org/10.14529/chem160205> (accessed 2 February 2020).
- Petrosyan V., Pirumyan G., Perikhanyan Y. Determination of heavy metal background concentration in bottom sediment and risk assessment of sediment pollution by heavy metals in the Hrazdan River (Armenia). *Applied Water Science*, 2019, vol. 9, no. 4, pp. 1–9. Available at: <http://doi.org/10.1007/s13201-019-0996-7> (accessed 2 February 2020).
- Nakhshina E.P. Tyazhelye metally v sisteme «voda – donnye otlozheniya» vodoemov (obzor) [Heavy metals in the «water–bottom sediments» system of water bodies (review)]. *Gidrobiologicheskii zhurnal*, 1985, vol. 2, pp. 80–90.
- Uvarov A.G. Estimation the extent pollution by heavy metals the Moscow river, possibility of use the Potamogeton macrophytes for biomonitoring the heavy metals in the river. *Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2015, vol. 17, no. 6, pp. 150–158. In Rus.
- Fomina A.A., Tihomirova E.I., Korableva A.I. The analysis of heavy metals content in the higher aquatic plants of volgograd water storage basin around Saratov–Engels agglomeration. *Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2016, vol. 18, no. 2 (3), pp. 822–826. In Rus.
- Eskov E.K., Zubkova V.M., Belozubova N.Yu., Bolotov V.P. Heavy metal content and migration in the components of ecosystems of Volgograd reservoir basin. *Agrarnaya nauka*, 2015, vol. 1, pp. 14–15. In Rus.

14. Ruchita Dixit, Wasiullah, Deepti Malaviya, Kuppusamy Pandiyan, Udai B. Singh, Asha Sahu, Renu Shukla, Bhanu P. Singh, Jai P. Rai, Pawan Kumar Sharma, Harshad Lade, Diby Paul. Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes. *Sustainability*, 2015, vol. 7, pp. 2189–2212. Available at: <http://doi.org/10.3390/su7022189> (accessed 2 February 2020).
15. Savichev O.G., Domarenko V.A., Peregudina E.V., Lepokurova O.E. Transformation of mineral composition of river sediments from sources to mouth of rivers. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 7, pp. 43–56. In Rus.
16. Chudaeva V.A., Shesterkin V.P., Chudaev O.V. Trace elements in surface water in Amur River basin. *Water Resources*, 2011, vol. 38, no. 5, pp. 650–661. Available at: <http://doi.org/10.1134/S0097807811050034> (accessed 2 February 2020).
17. Levshina S.I. Iron distribution in surface waters in the Middle and Lower Amur basin. *Water Resources*, 2012, vol. 39, no. 4, pp. 375–383. Available at: <http://doi.org/10.1134/S0097807812040082> (accessed 2 February 2020).
18. Purtov V.A., Zavyalova I.V., Selivanova D.A., Remen N.S. Background hydrochemical indices of surface waters of the basin of the river Vakh in Khanty-Mansiysk autonomous okrug – Yugra. *Zashchita okruzhayushchej sredy v neftegazovom komplekse*, 2013, vol. 4, pp. 31–38. In Rus.
19. Dudareva I.A., Alimova G.S., Tokareva A.Yu. Marganets v vode i donnykh otlozheniyakh nizhnego techeniya reki Irtysh [Manganese in water and bottom sediments of the lower reaches of the Irtysh River]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, 2017, vol. 8, pp. 70–74.
20. Khainasova T.S. Factors affecting bacterial and chemical processes of sulphide ores processing. *Journal of Mining Institute*, 2019, vol. 235, pp. 47–54. In Rus. Available at: <http://doi.org/10.31897/PMI.2019.1.47> (accessed 2 February 2020).
21. Vidmar J., Zuliani T., Novak P., Drinčić A., Ščančar J., Milačić R. Elements in water, suspended particulate matter and sediments of the Sava River. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, vol. 17, no. 7, pp. 1917–1927. Available at: <http://doi.org/10.1007/s11368-016-1512-4> (accessed 2 February 2020).
22. Fischer E., Constant M.G. Determination of lead complexation in lake water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition. *Analytica Chimica Acta*, 2001, vol. 432, no. 1, pp. 11–20. Available at: [http://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01353-2](http://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01353-2) (accessed 2 February 2020).
23. Yanin E.P. Istochniki i puti postupleniya tyazhelykh metallov v reki sel'skokhozyaystvennykh rayonov [Sources and routes of entry of heavy metals into agricultural rivers]. *Ekologicheskaya ekspertiza*, 2004, vol. 4, pp. 67–90.
24. Panagos P., Ballabio C., Lugato E., Jones A., Borrelli P., Scarpa S., Orgiazzi A., Montanarella L. Potential sources of anthropogenic copper inputs to European agricultural soils. *Sustainability*, 2018, vol. 10, p. 2380. Available at: <https://doi.org/10.3390/su10072380> (accessed 2 February 2020).
25. Gampson E.K., Nartey V.K., Golow A.A., Akiti T.T. Hydrochemical study of water collected at a section of the Lower Volta River (Akuse to Sogakope area), Ghana. *Applied Water Science*, 2014, vol. 4, no. 2, pp. 129–143. Available at: <http://doi.org/10.1007/s13201-013-0136-8> (accessed 2 February 2020).
26. Edwards C.A. Assessing the effects of environmental pollutants on soil organisms, communities, processes and ecosystems. *European Journal of Soil Biology*, 2002, vol. 38, no. 3–4, pp. 225–231. Available at: [http://doi.org/10.1016/S1164-5563\(02\)01150-0](http://doi.org/10.1016/S1164-5563(02)01150-0) (accessed 2 February 2020).
27. Kosinova I.I., Sokolova T.V. Methodological features of assessing the ecological state bottom sediments of artificial water objects. *Vestnik VGU. Seriya: Geologiya*, 2015, vol. 3, pp. 113–121. In Rus.
28. Korzhenevskiy B.I., Tolkachev G.Yu., Ilina T.A., Valieva A. Pollution of bottom sediments of the river Klyazma with heavy metals and arsenic within Moscow region. *Melioratsiya i vodnoe khozyaystvo*, 2019, vol. 3, pp. 34–39. In Rus.
29. Freedman B., Lacoul P. Environmental influences on aquatic plants in freshwater ecosystems. *Environmental Reviews*, 2006, vol. 14, no. 2, pp. 89–136. Available at: <http://doi.org/10.1139/A06-001> (accessed 2 February 2020).
30. Galdeeva O.F., Kozlovskaya O.V., Kopnina A.Yu. Ecological aspects of heavy metal storage aquatic higher plants in phytoremediation. *Samarskiy nauchny vestnik*, 2018, vol. 7, no. 3 (24), pp. 23–27. In Rus.
31. Safiur Rahman M., Narottam Saha, Hossain Molla A., Sharif M. Al-Reza Assessment of Anthropogenic Influence on Heavy Metals Contamination in the Aquatic Ecosystem Components: Water, Sediment, and Fish. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2014, vol. 23, no. 4, pp. 353–373. DOI: 10.1080/15320383.2014.829025.

Received: 12 March 2020.

Information about the authors

Vitaliy A. Zubarev, researcher, Institute for the Integrated Analysis of Regional Problems, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences.

УДК 622.276

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД НА ПРОНИЦАЕМОСТЬ КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

Мартюшев Дмитрий Александрович,
martyushevdi@inbox.ru

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Россия, 614990, г. Пермь, пр. Комсомольский, 29.

Актуальность работы обусловлена тем, что нефтяные месторождения Пермского края определяются широким распространением трещин в карбонатных коллекторах и влиянием трещиноватости пород на процессы фильтрации нефти в пласте. В рамках данной статьи рассмотрено влияние изменения напряженного состояния горных пород (эффективное давление) на пористость и проницаемость образцов керна в различных литолого-фациальных зонах турне-фаменских карбонатных отложений. Турне-фаменские карбонатные отложения месторождений Верхнего Прикамья характеризуются сложным геологическим строением. На данных залежах выделяются литолого-фациальные зоны с различными фильтрационно-емкостными свойствами, обусловленными геологическими условиями осадконакопления.

Цель: оценка динамики трещинной и матричной проницаемости образцов керна карбонатных объектов в зависимости от изменения эффективного давления.

Объект: турне-фаменские карбонатные коллектора Гагаринского и Озерного месторождений.

Методами исследования являлись фильтрационные установки с моделированием пластовых условий УИК-5ВГ и AFS-300; установка микрофокусной рентгеноскопии.

Результаты. Проанализированная в данной работе серия опытов позволила установить, что в карбонатных турне-фаменских коллекторах (проницаемостью до 350 мД), характеризующихся трещиноватостью, при снижении нагрузки проницаемость коллектора в полной мере не восстанавливается. Соответственно на участках развития трещиноватых коллекторов с самого начала эксплуатации скважин предпочтительно ограничивать снижение их забойного давления. Также установлено, что в турне-фаменских отложениях месторождений Верхнего Прикамья для различных типов сейсмических волн существует физический предел скоростей, связанный со структурой порового пространства. При этом в перспективе по скоростям волн возможно выделять наиболее плотные участки коллектора, которые, в свою очередь, подвержены процессу образования трещин. Поставленная задача должна решаться на основе комплексного учета данных исследований керна, ГДИ, 3D сейсморазведки и анализа эксплуатации скважин.

Ключевые слова:

Раскрытость трещин, проницаемость трещин, проницаемость матрицы, напряженное состояние, продольная скорость, 3D сейсморазведка, забойное давление.

Введение

Задача подбора оптимальных систем разработки и эффективных геолого-технологических мероприятий для сложнопостроенных и неоднородных карбонатных залежей определяется тщательной проработкой вопросов, связанных с определением фильтрационных свойств коллекторов. Недочет влияния неоднородности фильтрационных свойств в значительной степени сказывается на эффективности проектирования, производительность добывающих скважин и, как следствие, на коэффициент извлечения нефти [1–3].

Практическая значимость поставленной задачи применительно к нефтяным месторождениям Пермского края определяется распространением естественных трещин и их влиянием на производительность добывающих скважин и коэффициент извлечения нефти [4]. Для территории Верхнего Прикамья большинство карбонатных залежей турне-фаменского возраста характеризуются повышенной естественной трещиноватостью, преимущественно относясь в части строения коллектора к трещинно-поровому типу. Для таких нефтяных залежей наблюдается дискретность свойств двух видов пустотности [5–8]. Трещины характеризуются высокими фильтрационными свойствами и низкими емкостными, матричная пористость – наоборот. Соответственно при оценке про-

ницаемости коллекторов трещинно-порового типа необходимо детально изучать как ее матричную, так и трещинную составляющие.

В рамках данной статьи рассмотрено влияние изменения напряженного состояния горных пород ($P_{эф}$) на пористость (K_n) и проницаемость (k) образцов керна в различных литолого-фациальных зонах турне-фаменских карбонатных отложений. Поставленная проблема решалась на основе проведения лабораторных экспериментов с привлечением исследований методом рентгеновской томографии керна.

Условия формирования и особенности геологического строения карбонатных турне-фаменских залежей Верхнего Прикамья

Турне-фаменские карбонатные отложения месторождений Верхнего Прикамья характеризуются сложным геологическим строением. На данных залежах выделяются литолого-фациальные зоны с различными фильтрационно-емкостными свойствами (ФЕС), обусловленными геологическими условиями осадконакопления.

Типичной может рассматриваться геологическая модель формирования турне-фаменских залежей с последовательной сменой следующих литолого-фациальных обстановок осадконакопления: склон

рифа, нижний и верхний тыловый шлейф, биогермное ядро. Наибольшим емкостным пространством характеризуются отложения верхнего тылового шлейфа, относящиеся к центральной межрифтовой части залежей. Фации нижнего тылового шлейфа, биогермного ядра и склона рифа приурочены к более низкорельефным участкам геологического разреза. При седиментации в них сносилось большее количество микритового материала, что снижало их емкостные характеристики. Для ряда залежей в отдельную литолого-фациальную зону также дополнительно выделяются рифогенные образования, которые обычно характеризуются низкими ФЕС.

Все генетические признаки (состав карбонатных компонентов, сильная эпигенетическая цементация цементом первой генерации) свидетельствуют о мед-

ленном накоплении осадков и длительном их пребывании на стадии диагенеза, что привело к фактически полному залечиванию пустотного пространства уже на стадии диагенеза. Поэтому процессам выщелачивания для территории исследования известняки практически не подвержены.

На рис. 1 приведен пример распространения литолого-фациальных зон турне-фаменских отложений для Гагаринского и Озерного нефтяных месторождений. Для данных залежей коллекторы в зоне верхнего тылового шлейфа характеризуются развитием как матричной, так и трещинной пустотности и в целом лучшими ФЕС. Участки залежи, приуроченные к остальным литолого-фациальным зонам, представлены менее пористыми и проницаемыми породами [9, 10].

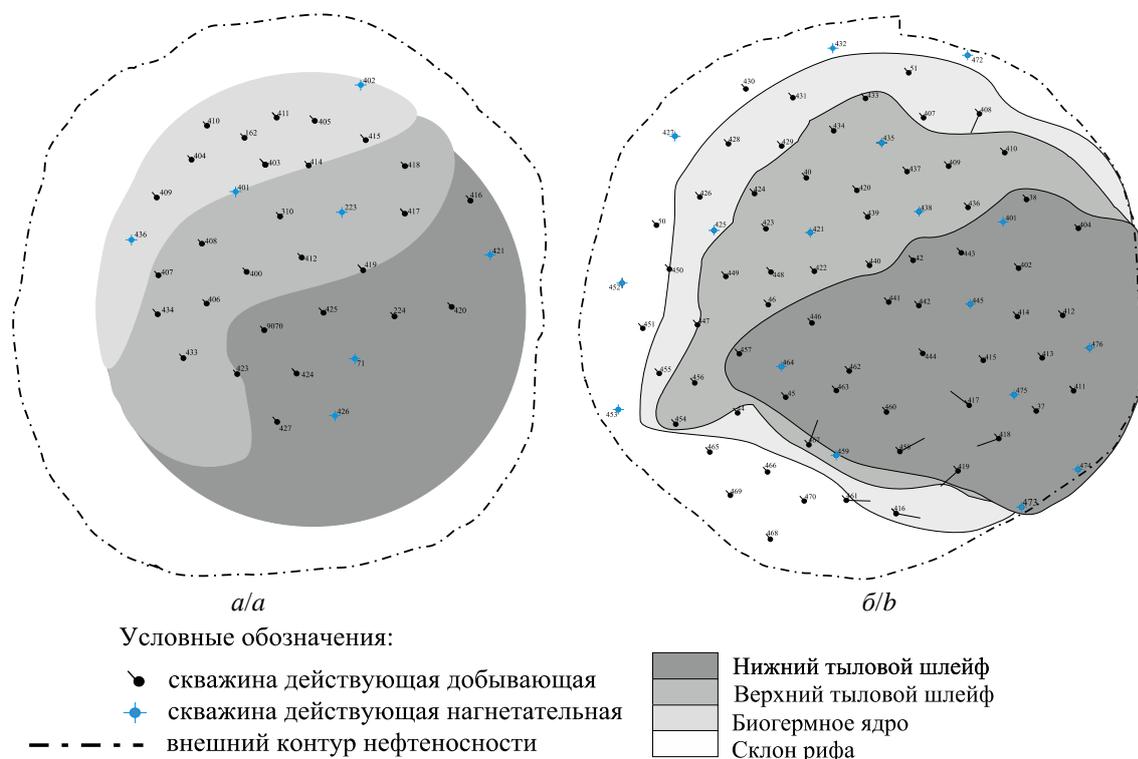


Рис. 1. Литолого-фациальная схема карбонатных отложений: а) Гагаринское месторождение; б) Озерное месторождение

Fig. 1. Lithofacies scheme of carbonate sediments: a) Gagarynskoe field; b) Ozernoe field

Анализ влияния напряженного состояния коллекторов на динамику изменения их фильтрационно-емкостных свойств

В работах [11–15] для оценки влияния характера пустотности на ФЕС коллекторов на керновых моделях проведены исследования, основанные на изучении динамики $K_{п}$ и k пород в условиях их напряженных состояний. На основе такого подхода в данной статье на образцах керна из различных литолого-фациальных зон проведены исследования изменений их емкостных свойств и проницаемости в зависимости от динамики эффективного давления. В экспериментах использовались керны с k до 350 мД, при этом литологическая неоднородность образцов изучалась с помощью метода рентгеновской томографии [16, 17].

Образцы керна из зон биогермного ядра, рифового склона и нижнего тылового шлейфа представлены в основном известняками, комковато-детритовыми, пористыми; емкостное пространство коллекторов связано с вторичной пористостью, обусловленной процессами выщелачивания. Образец керна такого типа с равномерным распределением пустот в образце представлен на рис. 2.

Образцы керна из зоны верхнего тылового шлейфа представлены в основном известняками с редким детритом, неравномерно пористые, с кавернами, часто соединяющимися неравномерно расположенными трещинами (рис. 3). Крепость образцов керна в ряде случаев ослаблена трещинами, по которым происходит раскол.

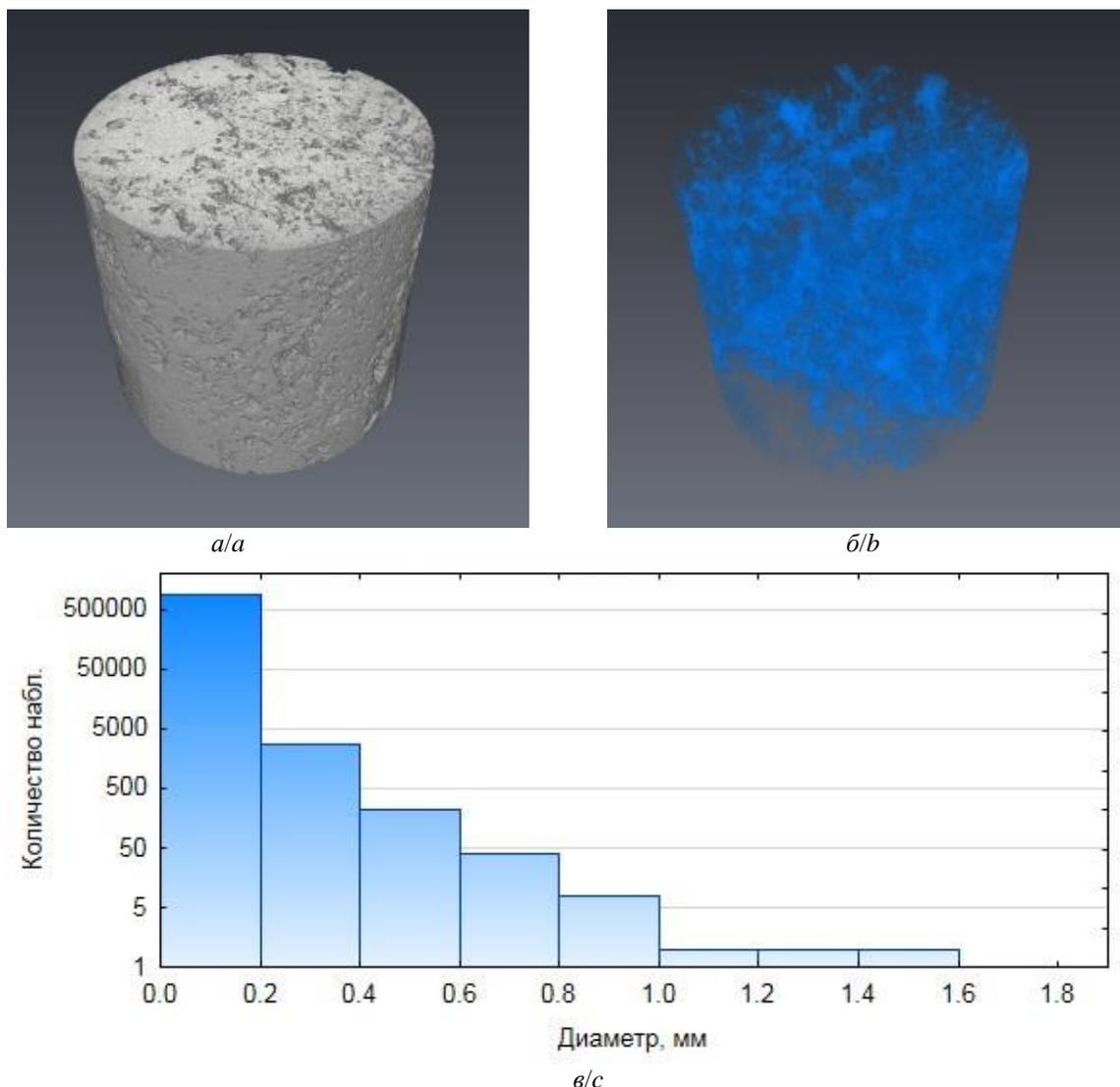


Рис. 2. 3D модель образца ядра № 1 (а); 3D модель структуры емкостного пространства (б); гистограмма диаметров пор образца ядра № 1, полученная по результатам томографических исследований (в)

Fig. 2. 3D model of core sample no. 1 (a); 3D model of the structure of the capillary space (b); histogram of pore diameters of core sample no. 1, obtained from the results of tomographic studies (c)

При оценке влияния напряженного состояния на ФЕС горных пород использовалась установка УИК-5ВГ; исследовались образцы ядра из зоны верхнего тылового шлейфа в количестве 30 шт. и из зон биогермного ядра, рифового склона и нижнего тылового шлейфа – 40 шт. В кернодержателе на образцы создавались условия одновременного воздействия внутрипорового давления ($P_{пор}$) и давления обжима ($P_{обж}$). В экспериментах нагрузка образца обеспечивалась до необходимого эффективного давления путем создания депрессии давлений: $P_{эф} = P_{обж} - P_{пор}$. Например, величина $P_{эф} = 5$ МПа достигалась при $P_{пор} = 20$ МПа и $P_{обж} = 25$ МПа.

На рис. 4 приведен пример влияния напряженного состояния образцов на величины k отдельно для образцов ядра порового и трещинного типа. Для образца № 1 порового типа даже при $P_{эф} = 35$ МПа снижение значения k минимально и не превышает 3 % от начального значения. В целом для 93 % исследован-

ных образцов, отобранных из зон биогермного ядра, рифового склона и нижнего тылового шлейфа, характерна стабильность величин $K_{п}$ и k при росте $P_{эф}$ (в 37 случаях из 40). Для трещиноватого образца № 2, напротив, при создании нагрузки уже в диапазоне до 5 МПа установлено резкое снижение $K_{п}$ и k ; относительное снижение ФЕС при этом составляет 90 %. Такая тенденция поведения $K_{п}$ и k от напряженного состояния характерна для большинства исследованных образцов зоны верхнего тылового шлейфа (в 25 случаях из 30 – 84 %), которая, как было показано выше, обычно представлена коллекторами трещинно-порового типа.

В ряде экспериментов динамика $K_{п}$ и k от созданного эффективного давления исследована первоначально с ростом нагрузки на образец ядра (от 0 до 35 МПа), а затем с последовательным ее уменьшением до $P_{эф} = 0$. Результаты экспериментов отдельно для образцов с трещиной и без представлены на рис. 4.

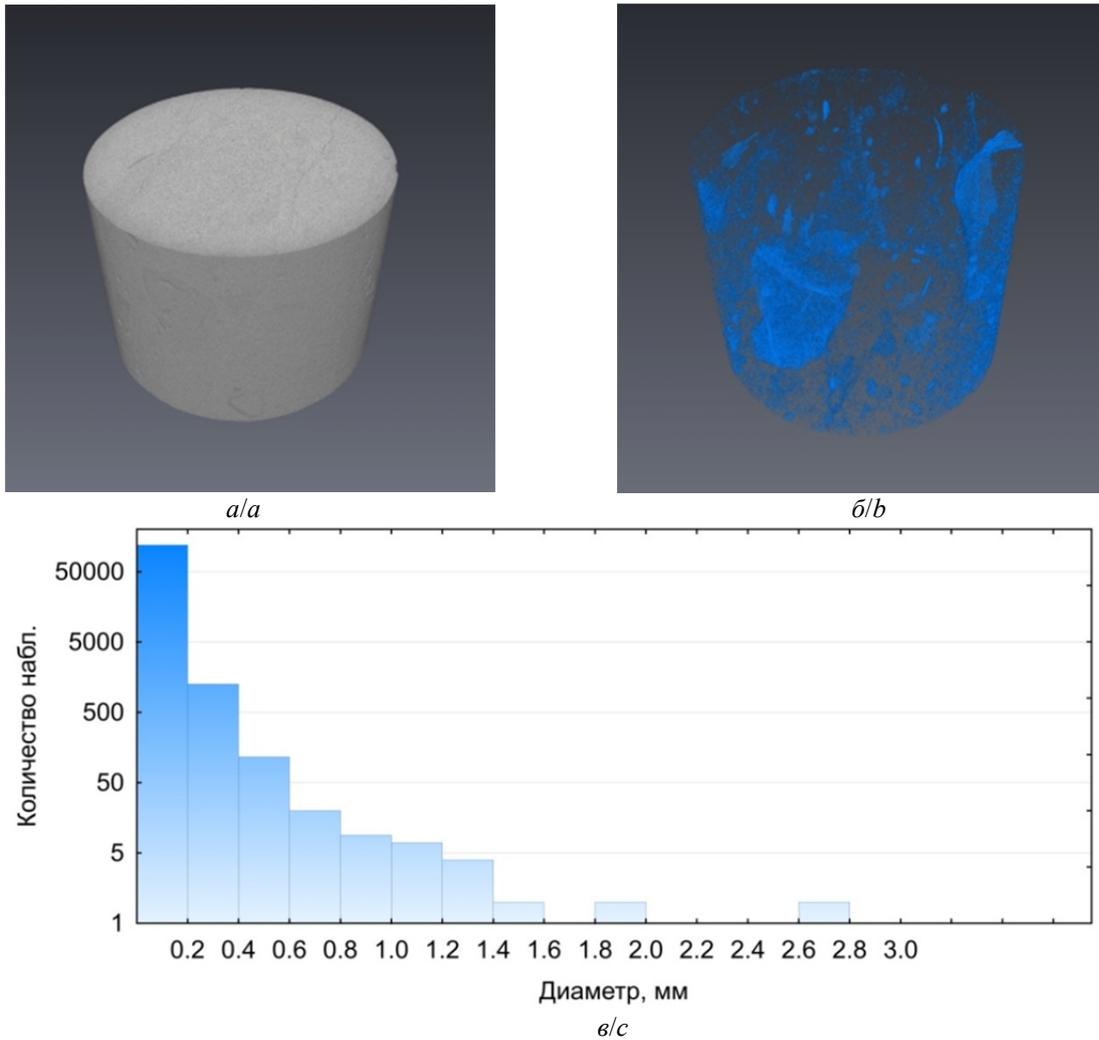


Рис. 3. 3D модель образца керна № 2 (а); 3D модель структуры емкостного пространства (б); гистограмма диаметров пор образца керна № 2, полученная по результатам томографических исследований (б)

Fig. 3. 3D model of core sample no. 2 (a); 3D model of the structure of the capillary space (b); histogram of pore diameters of core sample no. 2, obtained from the results of tomographic studies (b)

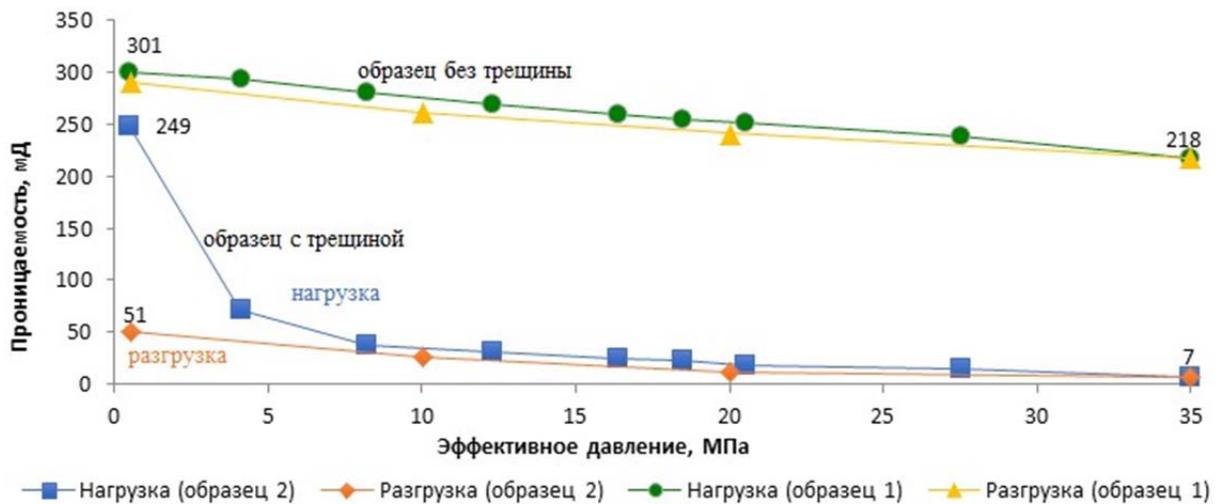


Рис. 4. Динамика проницаемости от изменения эффективного давления (нагрузка/разгрузка) для образца № 1 без трещины и образца № 2 с трещиной

Fig. 4. Dynamic permeability of the changes in effective pressure (loading/unloading) for sample no. 1 without fractures and sample no. 2 with fractures

Для образца керна без трещин № 1, относящегося к зоне верхнего тылового шлейфа, эксперименты показали практически полное восстановление ФЕС после снижения нагрузки. Принципиально иная ситуация установлена для образца № 2, емкостное пространство которого по данным томографических исследований выполнено вторичными пустотами, преимущественно трещинами и мелкими порами, связанными с выщелачиваем детрита и оолитами. В данном случае после роста $P_{эф}$ от 0 до 35 МПа и последующего его снижения вследствие смыкания трещин ФЕС в полной мере не восстанавливаются. Для образца № 2 снижение для k составило 79,5 % (249 мД – до нагрузки и 51 мД – после ее полного снятия).

По результатам опытов также установлено, что при создании нагрузки, равной 4 Мпа, относительное изменение k для образца № 2 с трещиной составляет 78 %. Тогда как для образца № 1 с поровым типом пустотности при $P_{эф}=4$ МПа проницаемость снижается менее чем на 1 %. Очевидно, что примеры резкого ухудшения ФЕС трещиноватых коллекторов при нагрузке и их неполное восстановление после ее снятия является следствием смыкания трещин при росте $P_{эф}$.

Согласно результатам работ [18, 19], увеличение забойного давления в трещиноватых коллекторах в целом должно положительно влиять на режим работы скважин вследствие раскрытия ранее сомкнувшихся трещин. При этом принимается, что при снятии нагрузки (увеличение забойного/пластового давления) ранее деформируемые трещины практически полностью восстанавливают свою раскрытость. Проанализированная в данной работе серия опытов позволила установить, что в карбонатных турне-фаменских коллекторах (проницаемостью до 350 мД), характеризующихся трещиноватостью, при снижении нагрузки проницаемость коллектора в полной мере не восстанавливается. Соответственно на участках развития трещиноватых коллекторов с самого начала эксплуатации скважин рекомендуется значительно не снижать их забойные давления.

Перспективные методы оценки трещиноватости турне-фаменских залежей Верхнего Прикамья

Очевидно, что для оптимизации разработки нефтяных залежей с потенциальной трещиноватостью первоначальной является задача оконтуривания зон (объемов) залегания коллекторов преимущественно порового и трещинного типа. Хорошо зарекомендовавшим себя для территории исследования методом оценки трещиноватости являются гидродинамические исследования скважин (ГДИ). Важным преимуществом ГДИ над керновыми исследованиями является возможность оценки ФЕС не только в начальный период бурения скважины, но и в процессе ее эксплуатации. При интерпретации данных ГДИ эффективен подход оценки трещиноватости на основе модели Уоррена–Рута, при этом по ГДИ для коллекторов могут быть оценены трещинная проницаемость, средняя раскрытость и относительная емкость трещин [19]. Полученная информация методом интерполяции может быть распространена на неохваченный ГДИ объем коллекторов залежи.

Относительно новым для России является подход привлечения для оценки трещиноватости данных об упругих свойствах горных пород. 3D-сейсмические технологии позволяют оценивать сейсмические атрибуты пород непрерывно во всем объеме залежи [20–25]. В работе [9] для территории исследования количественно установлена зависимость продольных скоростей с плотностью пород: образцы с плотностью менее $2,55 \text{ г/см}^3$ – трещины отсутствуют; образцы с плотностью более $2,55 \text{ г/см}^3$ – трещиноватые. Плотные породы без трещин и каверн описываются собственной статистической зависимостью. Для каверновых и трещиноватых образцов зависимости имеют схожий характер, различаясь главным образом величиной свободного члена [26–29].

Перспективность исследований прогноза трещиноватости по данным сейсмических атрибутов применительно к турне-фаменским залежам Верхнего Прикамья связана с достаточно большими для данной территории объемами высококачественных сейсмических работ методом 3D повышенной плотности. Проведенный авторами [27–29] анализ акустических свойств кернов в зависимости от $P_{эф}$ показал, что для образцов без трещин скорости упругих волн значительно ниже, чем для трещиноватых: 2000 м/с против 3000 м/с – для поперечных волн и 3000 м/с против 6000 м/с – для продольных волн (рис. 5).

Таким образом, в турне-фаменских отложениях месторождений Верхнего Прикамья для различных типов сейсмических волн существует физический предел скоростей, связанный с емкостным пространством горных пород [9, 26, 27]. При этом в перспективе по скоростям волн возможно выделять наиболее плотные участки коллектора, которые, в свою очередь, подвержены процессу трещинообразования [28, 29]. Поставленная задача должна решаться на основе комплексного учета данных исследований керна, ГДИ, сейсморазведки 3D и анализа эксплуатации скважин [30–38].

Анализ эксплуатации добывающих скважин в карбонатных турне-фаменских отложениях

Динамика продуктивности добывающих скважин, дренирующих зону верхнего тылового шлейфа, в значительной мере зависит от трещиноватости [39, 40]. На рис. 6 представлена динамика эксплуатации трех скважин (скважины № 1, 2 и 3), дренирующих зону верхнего тылового шлейфа, и двух скважин (скважины № 4 и 5), эксплуатирующих зоны биогермного ядра, рифового склона и нижнего тылового шлейфа.

В начальный период эксплуатации скважин № 1, 2 и 3 произошло снижение забойного давления примерно на 50–60 % (с 13–12,5 до 5,5–5,0 МПа), что привело к снижению раскрытости трещин, это, в свою очередь, способствовало снижению продуктивности на 85–90 %. Последующий рост забойного давления не приводит к увеличению продуктивности скважин. По скважинам № 4 и 5 снижение забойного давления (40–50 %) привело к уменьшению продуктивности на 15–20 %.

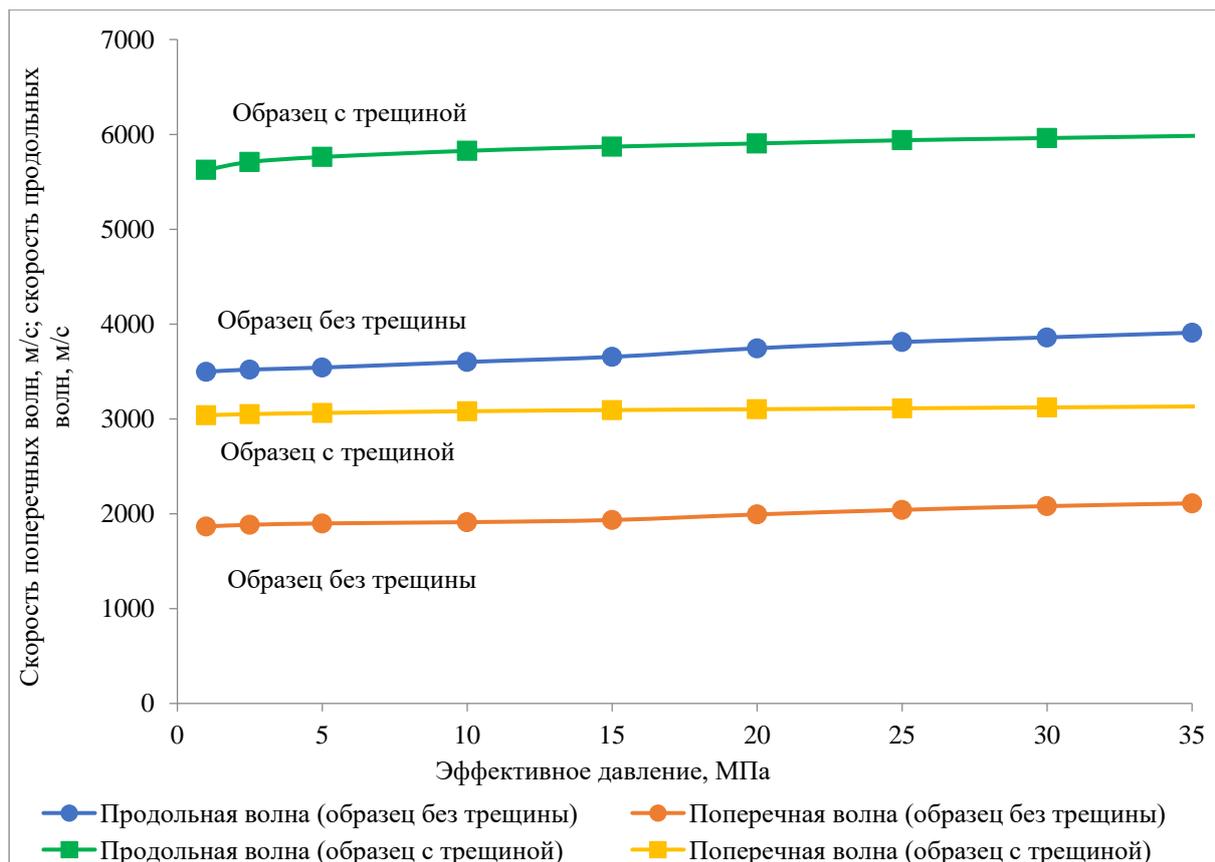


Рис. 5. Зависимость скорости волн от изменения эффективного давления для различных образцов

Fig. 5. Dependence of wave velocity on the change in effective pressure for different samples

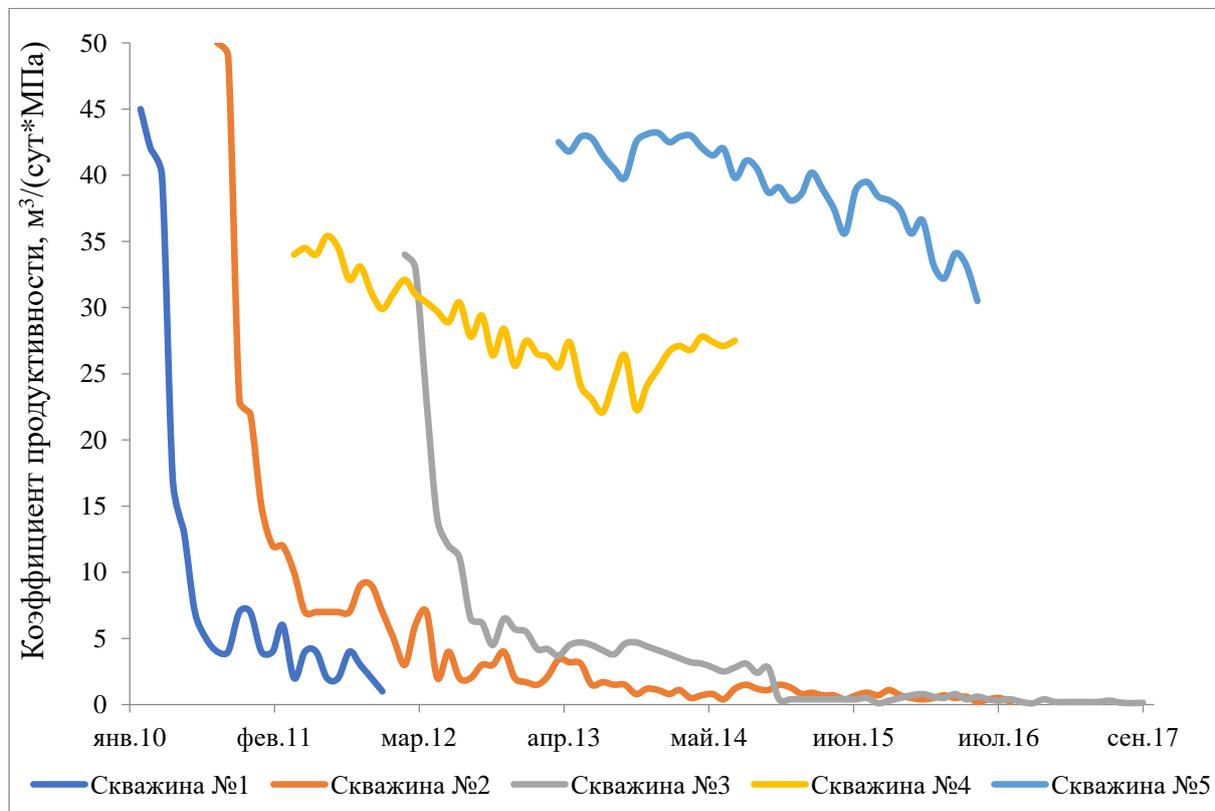


Рис. 6. Динамика эксплуатации скважин турне-фаменских отложений месторождений Верхнего Прикамья

Fig. 6. Dynamics of wells operation of Tourne-Famennian deposits of Upper Kama Region fields

Анализ эксплуатации скважин показывает, что представленная на рис. 6 динамика добычи нефти в целом типична для скважин Верхнего Прикамья, эксплуатирующихся турне-фаменские коллектора зоны верхнего тылового шлейфа. Для дебита скважин данных месторождений имеется участок интенсивного падения (в первые 4–6 месяцев падение дебита на 50–80 %), характеризующийся резким снижением продуктивности скважин и связанный с выработкой запасов нефти из систем трещин вблизи скважины. Далее следует участок незначительного снижения дебита (снижение на 80–90 % относительного первоначального). Следующий участок характеризуется постоянным дебитом, который значительно меньше (в 10–15 раз) максимального. Этот участок характеризуется разгазированием пластовой нефти при практически полном смыкании трещин. В данных условиях скважины работают в основном за счет матрицы коллектора. Последующее увеличение забойного давления не приводит к раскрытости трещин, не восстанавливая в полной мере их потенциальную проницаемость, что негативно влияет на производительность скважин и полноту выработки запасов нефти.

Заключение

Для турне-фаменских залежей Верхнего Прикамья преимущественно в литолого-фациальной зоне верхнего тылового шлейфа характерно широкое развитие процессов трещиноватости. Выделение этих зон

можно проводить на основе данных ГДИ с оценкой показателей проницаемости, раскрытости и относительной емкости трещин. Перспективными при оценке трещиноватости также являются методы на основе акустических свойств горных пород, прежде всего 3D сейсморазведка.

Проведенная серия керновых экспериментов позволила установить, что для трещиноватых образцов при увеличении их напряженного состояния (рост $P_{эф}$) происходит резкое снижение ФЕС. В дальнейшем при снижении (или полном снятии) напряженного состояния ФЕС трещиноватых коллекторов не восстанавливается. К схожим выводам приводит анализ работы добывающих скважин. В участках развития процессов трещиноватости для скважин, работавших при низких забойных давлениях, после восстановления давлений текущая трещинная проницаемость оказывается существенно ниже начальной.

Таким образом, уже в начальный период эксплуатации добывающих скважин в зонах развития трещиноватости крайне важен подбор рациональных забойных давлений, что необходимо учитывать при проектировании разработки залежей. Проведенные эксперименты имеют научное и практическое значение в части оптимизации технологического режима работы добывающих скважин в трещиноватых турне-фаменских коллекторах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Путилов И.С. Разработка технологий комплексного изучения геологического строения и размещения месторождений нефти и газа. – Пермь: Изд-во Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2014. – 285 с.
2. Rashid F., Glower P.W.J., Lorinczi P., Hussein D., Lawrence J.A. Microstructural controls on reservoir quality in tight oil carbonate reservoir rocks // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – July 2017. – V. 156. – P. 814–826.
3. Xinmin Song, Yong Li. Optimum development options and strategies for water injection development of carbonate reservoirs in the Middle East // *Petroleum Exploration and Development*. – August 2018. – V. 45. – Iss. 4. – P. 723–734.
4. Черепанов С.С., Пономарева И.Н., Ерофеев А.А., Галкин С.В. Определение параметров трещиноватости пород на основе комплексного анализа данных изучения керна, гидродинамических и геофизических исследований скважин // *Нефтяное хозяйство*. – 2014. – № 2. – С. 94–96.
5. Зайцев В.А., Керимов В.Ю., Рябухина С.Г., Бондарев А.В. Современная геодинамика и ее влияние на вторичные фильтрационные свойства коллекторов северо-восточной части Сахалинского шельфа // *Вестник московского университета. Серия 4: Геология*. – 2017. – № 5. – С. 16–23.
6. Габдуллин Р.Р., Бирюков О.Н., Ахмедов Р.А. Особенности геологического строения и нефтегазоносность викуловской свиты Восточно-каменного месторождения (Западная Сибирь) // *Вестник московского университета. Серия 4: Геология*. – 2018. – № 2. – С. 33–39.
7. Guerriero V., Mazzoli S., Iannace A., Vitale S., Carravetta A., Strauss Ch. A permeability model for naturally fractured carbonate reservoirs // *Marine and Petroleum Geology*. – February 2013. – Vol. 40. – P. 115–134.
8. Dashti R., Rahimpour-Bonab H., Zeinali M. Fracture and mechanical stratigraphy in naturally fractured carbonate reservoirs – a case study from Zagros region // *Marine and Petroleum Geology*. – November 2018. – V. 97. – P. 466–479.
9. Путилов И.С., Ладейщиков С.В. Совершенствование подходов к прогнозу фаций на основе сейсморазведки 3D повышенной плотности // *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. – 2016. – № 5. – С. 4–8.
10. Полетаев А.В., Полетаева Е.В. Оценка объемов углеводородных газов газогидратов Азербайджанского сектора Южного Каспия по сейсмическим данным // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329. – № 10. – С. 153–162.
11. Глухманчук Е.Д., Крупицкий В.В., Леонтьевский А.В. Закономерности развития зон трещиноватости в породах осадочного чехла Западной Сибири по результатам применения технологии «OILRIVER», ГИС горизонтальных скважин и данных гидроразрыва // *Георесурсы*. – 2018. – Т. 20. – № 3. – С. 222–227.
12. Кашников Ю.А., Ашихмин С.Г., Шустов Д.В., Антоненко А.А., Красильников Н.Б. Экспериментально-аналитическое исследование изменений трещинной проницаемости вследствие смыкания трещин // *Нефтяное хозяйство*. – 2013. – № 4. – С. 40–43.
13. Кашников Ю.А., Ашихмин С.Г., Кухтинский А.Э., Шустов Д.В. О связи коэффициентов трещиностойкости и геофизических характеристик горных пород месторождений углеводородов // *Записки Горного института*. – 2020. – Т. 241. – С. 83–90.
14. Усов А.Н., Чернов М.С., Соколов В.Н., Вознесенский Е.А. Изменение микростроения глинистых грунтов при деформировании в условиях трехосного сжатия с учетом проявления деформационной неустойчивости // *Вестник московского университета. Серия 4: Геология*. – 2017. – № 6. – С. 87–91.
15. Mohsen Ezati, Mehran Azizzadeh, Mohammad Ali Riahi, Vahidoddin Fattahpour, Javad Honarmand Characterization of micro-fracture Sarvak reservoir, using petrophysical and geological data, SW Iran // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – November 2018. – V. 170. – P. 675–695.
16. Ефимов А.А., Савицкий Я.В., Галкин С.В., С. Шапиро Опыт исследования керна карбонатных отложений методом рентгеновской томографии // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело*. – 2016. – № 18. – С. 23–32.
17. Bortolan Neto L., Kotousov A. Residual opening of hydraulic fractures filled with compressible proppant // *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. – 2013. – № 61. – P. 223–230.

18. Распопов А.В., Новокрещенных Д.В. Анализ результатов применения методов интенсификации на карбонатных коллекторах месторождений Пермского края // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2014. – Т. 13. – № 10. – С. 73–82.
19. Вотинов А.С., Дроздов С.А., Малышева В.Л., Мордвинов В.А. Восстановление и повышение продуктивности добывающих скважин каширского и подольского объектов на одном из нефтяных месторождений Пермского края // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2018. – Т. 18. – № 2. – С. 140–148.
20. Shapiro S.A., Khizhnyak G.P., Plotnikov V.V., R. Niemann, Pyushin P.Yu., Galkin S.V. Permeability dependency on stiff and compliant porosities: A model and some experimental examples // Journal of Geophysical and Engineering. – 2015. – V. 12. – Iss. 3. – P. 376–385.
21. Shapiro S.A. Stress impact on elastic anisotropy of triclinic porous and fractured rocks // J. Geophysical Research: Solid Earth. – 2017. – V. 122. – P. 2034–2053.
22. Sviridov V.A., Mayr S.I., Shapiro S.A. Elastic properties of two VTI shale samples as a function of uniaxial stress: Experimental results and application of the porosity-deformation approach // Geophysics. – 2017. – V. 82 (6). – P. 201–210.
23. Al-Fahmi M.M., Cartwright J.A. Comparison of carbonate reservoir fractures from core and modern electrical borehole images // Marine and Petroleum Geology. – March 2019. – V. 101. – P. 252–264.
24. Raghavan R., Chen C. Fractional diffusion in rocks produced by horizontal wells with multiple, transverse hydraulic fractures of finite conductivity // Journal of petroleum science and engineering. – 2013. – V. 109. – P. 133–143.
25. Fang Xie, Chengsen Zhang, Ruilin Liu, Chengwen Xiao Production prediction for fracture-vuggy carbonate reservoir using electric imaging logging data // Petroleum Exploration and Development. – April 2018. – V. 45. – Iss. 2. – P. 369–376.
26. Путилов И.С., Ладейщиков С.В., Винокуров Е.Е. Комплексный прогноз фаций турнейских карбонатных отложений на разрабатываемых месторождениях Верхнекамской впадины на основе сейсморазведки 3D // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2017. – № 4. – С. 21–25.
27. Ладейщиков С.В., Путилов И.С., Пятунина Е.В., Лаптев А.П. Прогнозирование фаций терригенных отложений на основе высокоинформативных сейсмических данных 3D и машинного обучения // Геофизика. – 2018. – № 5. – С. 31–37.
28. Ладейщиков С.В., Путилов И.С. Опыт выполнения комплексных прогнозов фаций на основе высокоинформативных сейсмических данных для задач геолого-гидродинамического моделирования // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2019. – № 3. – С. 66–73.
29. Путилов И.С., Галкин В.И. Исследование особенностей геологического строения локальных структур по результатам сейсморазведки 3D (на примере территории Пермского края) // Нефтяное хозяйство. – 2015. – № 7. – С. 76–79.
30. Hosa A., Wood R. Quantifying the impact of early calcite cementation on the reservoir quality of carbonate rocks: a 3D process-based model // Advances in Water Resources. – June 2017. – V. 104. – P. 89–104.
31. Achinta Bera, Hadi Belhaj. A comprehensive review on characterization and modeling of thick capillary transition zones in carbonate reservoirs // Journal of Unconventional Oil and Gas Resources. – December 2016. – V. 16. – P. 76–89.
32. Menke H.P., Bijeljic B., Blunt M.J. Dynamic reservoir-condition microtomography of reactive transport in complex carbonates: Effect of initial pore structure and initial brine pH // Geochimica et Cosmochimica Acta. – May 2017. – V. 204. – P. 267–285.
33. Черепанов С.С., Чумаков Г.Н., Галкин С.В. Возможности учета трещиноватости коллекторов при геолого-гидродинамическом моделировании разработки залежей с заводнением пластов // Нефтепромысловое дело. – 2016. – № 8. – С. 5–8.
34. Репина В.А., Галкин В.И., Галкин С.В. Применение комплексного учета петрофизических характеристик при адаптации геолого-гидродинамических моделей (на примере визейской залежи Гондыревского месторождения нефти) // Записки Горного института. – 2018. – Т. 321. – С. 268–274.
35. Волкова А.А., Меркулов В.П. Применение сейсмических методов для оценки перспектив нефтегазоносности отложений палеозойского фундамента западно-сибирской плиты // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 3. – С. 156–162.
36. Бегма Д.С., Белкина В.А. Литолого-фациальные особенности строения верхнеюрских отложений месторождения Т // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 1. – С. 109–122.
37. Эдер В.Г., Замирайлова А.Г., Калмыков Г.А. Свидетельства образования карбонатных пород на геомеханических барьерах в черных сланцах на примере баженовской свиты Западной Сибири // Георесурсы. – 2019. – Т. 21. – № 2. – С. 143–152.
38. Гамес Ф. Исследование трещиноватости, моделирование и анализ неопределенностей карбонатного коллектора с включением динамических данных (Ближний Восток) // Георесурсы. – 2018. – Т. 20. – № 3. – С. 154–157.
39. Мартюшев Д.А., Зайцев Р.А. Влияние петрофизических характеристик рифогенных карбонатных коллекторов нефтяных месторождений турнейско-фаменских отложений Верхнего Прикамья на продуктивность добывающих скважин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 11. – С. 77–85.
40. Мартюшев Д.А., Мордвинов В.А. Особенности разработки сложнопостроенной залежи нефти в условиях трещиноватопорового коллектора // Нефтяное хозяйство. – 2015. – № 3. – С. 22–24.

Поступила 12.03.2020 г.

Информация об авторах

Мартюшев Д.А., кандидат технических наук, доцент кафедры нефтегазовых технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета.

UDC 622.276

ROCK STRESS STATE INFLUENCE ON PERMEABILITY OF CARBONATE RESERVOIRS

Dmitriy A. Martyushev,
martyushevda@inbox.ru

Perm National Research Polytechnic University,
29, Komsomolskiy avenue, Perm, 614990, Russia.

The relevance of the discussed issue is caused by the fact that the oil fields of the Perm region are determined by the widespread occurrence of fractures in carbonate reservoirs and the influence of fractured rocks on oil filtration in the reservoir. The paper considers the effect of changes in the stressed state of rocks (effective pressure) on the porosity and permeability of core samples in various lithologic-facies zones of Tourne-Famennian carbonate sediments. The Tourne-Famennian carbonate deposits of the Upper Kama Region fields are characterized by a complex geological structure. On these deposits the lithological-facial zones are distinguished with different filtration-capacitive properties due to the geological conditions of sedimentation.

The main aim of the study is to assess the dynamics of the fracture and matrix permeability of core samples of carbonate objects depending on the change in effective pressure.

Object: Tourne-Famennian carbonate reservoirs of the Gagarinsky and Ozernoe fields.

Methods: filter systems with simulation of reservoir conditions UIG-5VG and AFS-300 and installation of microfocus X-ray.

Results. A series of experiments analyzed in this work allowed establishing that in carbonate Tourne-Famennian collectors (permeability up to 350 mD), characterized by fracturing, while reducing the load, the permeability of the collector is not fully restored. Accordingly, in the areas of development of fractured reservoirs from the very beginning of the operation of the wells, it is preferable to limit the reduction of their bottomhole pressure. It was also established that in Tourne-Famennian deposits of the Upper Kama Region for various types of seismic waves there is a physical velocity limit associated with the structure of the pore space. At the same time, in perspective, it is possible to isolate the densest parts of the deposits in terms of the wave velocity, which, in their turn, are subject to formation of cracks. The task should be solved on the basis of integrated accounting of core research data, hydrodynamic studies of wells, 3D seismic exploration and analysis of well operation.

Key words:

Fractures opening, fracture permeability, matrix permeability, stress state, longitudinal velocity, 3D seismic survey, bottomhole pressure.

REFERENCES

- Putilov I.S. *Razrabotka tekhnologiy kompleksnogo izucheniya geologicheskogo stroeniya i razmeshcheniya mestorozhdeniy nefi i gaza* [Development of technologies for the integrated study of the geological structure and location of oil and gas fields]. Perm, Perm National Research Polytechnic University Publ. house, 2014. 285 p.
- Rashid F., Glower P.W.J., Lorinczi P., Hussein D., Lawrence J.A. Microstructural controls on reservoir quality in tight oil carbonate reservoir rocks. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, July 2017, vol. 156, pp. 814–826.
- Xinmin Song, Yong Li. Optimum development options and strategies for water injection development of carbonate reservoirs in the Middle East. *Petroleum Exploration and Development*, August 2018, vol. 45, Iss. 4, pp. 723–734.
- Cherepanov S.S., Ponomareva I.N., Erofeev A.A., Galkin S.V. Determination of rock fracture parameters on the basis of a comprehensive analysis of the core study data, hydrodynamic and geophysical studies of wells. *Oil industry*, 2014, no. 2, pp. 94–96. In Rus.
- Zaitsev V.A., Kerimov V.Yu., Ryabukhina S.G., Bondarev A.V. Modern geodynamics and its influence on the secondary filtration properties of reservoirs of the northeastern part of the Sakhalin shelf. *Moscow University Bulletin. Series 4: Geology*, 2017, no. 5, pp. 16–23. In Rus.
- Gabdullin R.R., Biryukov O.N., Akhmedov R.A. Features of the geological structure and oil and gas distribution of the Vikulovskaya suite of the East Kamennoye field (Western Siberia). *Moscow University Bulletin. Series 4: Geology*, 2018, no. 2, pp. 33–39. In Rus.
- Guerriero V., Mazzoli S., Iannace A., Vitale S., Carravetta A., Strauss Ch. A permeability model for naturally fractured carbonate reservoirs. *Marine and Petroleum Geology*, February 2013, vol. 40, pp. 115–134.
- Dashti R., Rahimpour-Bonab H., Zeinali M. Fracture and mechanical stratigraphy in naturally fractured carbonate reservoirs-A case study from Zagros region. *Marine and Petroleum Geology*, November 2018, vol. 97, pp. 466–479.
- Putilov I.S., Ladeyshchikov S.V. Improving approaches to forecasting facies based on high-density 3D seismic prospecting. *Geology, geophysics and development of oil and gas fields*, 2016, no. 5, pp. 4–8. In Rus.
- Poletaev A.V., Poletaeva E.V. Estimation of hydrocarbon gas volumes of gas hydrates of the Azerbaijan sector of the Southern Caspian according to seismic data. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 10, pp. 153–162. In Rus.
- Glukhmanchuk E.D., Krupitsky V.V., Leontievsky A.V. Regularities of the development of fracture zones in the rocks of the sedimentary cover of Western Siberia based on the results of application of the OILRIVER technology, horizontal well logging and hydraulic fracturing data. *Georesources*, 2018, vol. 20, no. 3, pp. 222–227. In Rus.
- Kashnikov Yu.A., Ashikhmin S.G., Shustov D.V., Antonenko A.A., Krasilnikov N.B. Experimental and analytical studies of changes in the permeability of the fracture due to the closing of fractures. *Oil industry*, 2013, no. 4, pp. 40–43. In Rus.
- Kashnikov Yu.A., Ashikhmin S.G., Kukhtinsky A.E., Shustov D.V. On the relationship between fracture toughness factors and geophysical characteristics of rocks deposits of hydrocarbons. *Journal of Mining Institute*, 2020, vol. 241, pp. 83–90. In Rus.
- Usov A.N., Chernov M.S., Sokolov V.N., Voznesensky E.A. The change in the microstructure of clay soils during deformation under conditions of three-axis compression, considering the manifestation of deformation instability. *Moscow University Bulletin. Series 4: Geology*, 2017, no. 6, pp. 87–91. In Rus.
- Mohsen Ezati, Mehran Azizzadeh, Mohammad Ali Riahi, Vahidoddin Fattahpour, Javad Honarmand. Characterization of micro-fracture Sarvak reservoir, using petrophysical and geological data, SW Iran. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, November 2018, vol. 170, pp. 675–695.
- Efimov A.A., Savitsky Ya.V., Galkin S.V., Shapiro S. Experience in the study of carbonate sediment cores by X-ray tomography. *Perm National Research Polytechnic University. Geology. Oil and gas and mining*, 2016, no. 18, pp. 23–32. In Rus.

17. Bortolan Neto L., Kotousov A. Residual opening of hydraulic fractures filled with compressible proppant. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2013, no. 61, pp. 223–230.
18. Raspopov A.V., Novokreshchennykh D.V. Analysis of the results of the application of methods of intensification in carbonate reservoirs of the Perm Territory deposits. *Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Geology. Oil and gas and mining*, 2014, vol. 13, no. 10, pp. 73–82. In Rus.
19. Votinov A.S., Drozdov S.A., Malysheva V.L., Mordvinov V.A. Restoration and increase of productivity of producing wells of the Kashirsky and Podolsk facilities at one of the oil fields of the Perm Krai. *Perm National Research Polytechnic University Bulletin. Geology. Oil and gas and mining*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 140–148. In Rus.
20. Shapiro S.A., Khizhnyak G.P., Plotnikov V.V., Niemann R., Ilyushin P. Yu., Galkin S.V. Permeability dependency on stiff and compliant porosities: A model and some experimental examples. *Journal of Geophysical and Engineering*, 2015, vol. 12, Iss. 3, pp. 376–385.
21. Shapiro S.A. Stress impact on elastic anisotropy of triclinic porous and fractured rocks. *J. Geophysical Research: Solid Earth*, 2017, vol. 122, pp. 2034–2053.
22. Sviridov V.A., Mayr S.I., Shapiro S.A. Elastic properties of two VTI shale samples as a function of uniaxial stress: Experimental results and application of the porosity-deformation approach. *Geophysics*, 2017, vol. 82 (6), pp. 201–210.
23. Al-Fahmi M.M., Cartwright Joe A. Comparison of carbonate reservoir fractures from core and modern electrical borehole images. *Marine and Petroleum Geology*, March 2019, vol. 101, pp. 252–264.
24. Raghavan R., Chen C. Fractional diffusion in rocks produced by horizontal wells with multiple, transverse hydraulic fractures of finite conductivity. *Journal of petroleum science and engineering*, 2013, vol. 109, pp. 133–143.
25. Fang Xie, Chengsen Zhang, Ruilin Liu, Chengwen Xiao. Production prediction for fracture-vug carbonate reservoir using electric imaging logging data. *Petroleum Exploration and Development*, April 2018, vol. 45, Iss. 2, pp. 369–376.
26. Putilov I.S., Ladeyshchikov S.V., Vinokurov E.E. Complex forecast of the facies of the Tournaisian carbonate sediments in the developed fields of the Verkhnekamsk depression based on 3D seismic prospecting. *Geology, geophysics and development of oil and gas fields*, 2017, no. 4, p. 21–25. In Rus.
27. Ladeyshchikov S.V., Putilov I.S., Pyatunina E.V., Laptev A.P. Forecasting facies of terrigenous sediments based on highly informative 3D seismic data and machine learning. *Geophysics*, 2018, no. 5, pp. 31–37. In Rus.
28. Ladeyshchikov S.V., Putilov I.S. Experience in performing complex facies forecasts based on highly informative seismic data for geological and hydrodynamic modeling problems. *Geology, geophysics and development of oil and gas fields*, 2019, no. 3, pp. 66–73. In Rus.
29. Putilov I.S., Galkin V.I. Study of the geological structure of local structures according to the results of 3D seismic surveys (using the Perm region as an example). *Oil industry*, 2015, no. 7, pp. 76–79. In Rus.
30. Hosa A., Wood R. Quantifying the impact of early calcite cementation on the reservoir quality of carbonate rocks: a 3D process-based model. *Advances in Water Resources*, June 2017, vol. 104, pp. 89–104.
31. Achinta Bera, Hadi Belhaj. A comprehensive review on characterization and modeling of thick capillary transition zones in carbonate reservoirs. *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*, December 2016, vol. 16, pp. 76–89.
32. Menke H.P., Bijeljic B., Blunt M.J. Dynamic reservoir-condition microtomography of reactive transport in complex carbonates: Effect of initial pore structure and initial brine pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, May 2017, vol. 204, pp. 267–285.
33. Cherepanov S.S., Chumakov G.N., Galkin S.V. Opportunities to account for fracturing of reservoirs in geological and hydrodynamic modeling of reservoir development with water-flooding. *Oilfield research*, 2016, no. 8, pp. 5–8. In Rus.
34. Repina V.A., Galkin V.I., Galkin S.V. The use of integrated accounting of petrophysical characteristics in the adaptation of geological and hydrodynamic models (using the example of the Visian deposit of the Gondyrevskoye oil field). *Journal of mining institute*, 2018, vol. 321, pp. 268–274. In Rus.
35. Volkova A.A., Merkulov V.P. The use of seismic methods to assess the prospects of oil and gas deposits of the Paleozoic basement of the West Siberian plate. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 3, pp. 156–162. In Rus.
36. Begma D.S., Belkina V.A. Lithologic-facial features of the structure of Upper Jurassic deposits of the T deposit. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 1, pp. 109–122. In Rus.
37. Eder V.G., Zamirailova A.G., Kalmykov G.A. Evidence of the formation of carbonate rocks on geomechanical barriers in black shales on the example of the Bazhenov formation in Western Siberia. *Georesources*, 2019, vol. 21, no. 2, pp. 143–152. In Rus.
38. Gamez F. Study of fracturing, modeling, and analysis of uncertainties of a carbonate reservoir with the inclusion of dynamic data (Middle East). *Georesources*, 2018, vol. 20, no. 3, pp. 154–157. In Rus.
39. Martyushev D.A., Zaitsev R.A. Influence of petrophysical characteristics of reef carbonate reservoirs of oil fields in the Tournaisian-Famennian deposits of the Upper Kama region on the productivity of producing wells. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 11, pp. 77–85. In Rus.
40. Martyushev D.A., Mordvinov V.A. Features of the development of a complexly structured oil reservoir in a fractured-porous reservoir. *Oil industry*, 2015, no. 3, pp. 22–24. In Rus.

Received: 12 March 2020.

Information about the authors

Dmitriy A. Martyushev, Cand. Sc., assistant professor, Perm National Research Polytechnic University.

УДК 621.643.001:536.2

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ТЕПЛОБМЕНА НА ИНТЕНСИФИКАЦИЮ ТЕПЛОПЕРЕНОСА В ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ ТЕПЛОВОЙ ИЗОЛЯЦИИ

Половников Вячеслав Юрьевич,
polov@tpu.ru

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность исследования обусловлена тем, что тепловая защита оборудования и трубопроводов играет важную роль при проведении энергосберегающих мероприятий на энергетических объектах различного назначения, а рост уровня потерь тепла или холода при транспортировке энергоносителей является причиной создания новых подходов к энергосберегающим мероприятиям при выполнении теплоизоляционных работ. Известно, что основным методом снижения потерь тепловой энергии при ее транспортировке и хранении является применение высокоэффективных теплоизоляционных материалов. Таким материалом является тонкопленочная тепловая изоляция. Уникальные теплофизические характеристики тонкопленочных теплоизоляционных покрытий позволяют использовать их в различных энергетических системах и оборудовании. Несмотря на это технологии применения тонкопленочных теплоизоляционных покрытий к настоящему моменту времени не получили развития. Это объясняется рядом причин, основными из которых являются: недостаток знаний о физических свойствах и механизмах процессов теплопереноса в тонкопленочных теплоизоляционных покрытиях.

Цель: исследование кондуктивно-конвективно-радиационного теплопереноса в слое тонкопленочной тепловой изоляции с учетом разнородности свойств микросфер и связующих веществ.

Объект: цилиндрический слой тонкопленочного теплоизоляционного покрытия. На внутренней и внешней поверхностях теплоизоляционного покрытия поддерживаются постоянные температуры. Геометрия тонкопленочного теплоизоляционного покрытия представляла собой связующее вещество и полые микросферы. Исследования проводились для слоя теплоизоляции толщиной 0,33 мм. Температура на внутренней и внешней поверхностях изоляции принималась в соответствии с экспериментальными данными. Предполагалось, что слой тонкопленочной теплоизоляции на 62 % состоит из микросфер диаметром 50 мкм и на 38 % из связующего вещества. Рассматривались два типа полых микросфер с толщинами стенок: 5 и 2 мкм.

Методы. Решение поставленной задачи получено методом конечных элементов. Использовалась аппроксимация Галеркина, неравномерная конечно-элементная сетка. Параметры элементов сетки выбирались из условий сходимости решения. Увеличение числа элементов расчетной сетки проводилось с использованием метода Делоне.

Результаты. Установлены величины тепловых потоков в слое тонкопленочной тепловой изоляции при наличии радиационного теплообмена. На основании сопоставления результатов численного моделирования теплопереноса в слое тонкопленочной тепловой изоляции, выполненного с использованием кондуктивно-конвективной модели теплопереноса, с результатами для кондуктивно-конвективно-радиационной модели установлено, что расхождение между ними не превышает 0,1 % и объясняется погрешностями численных расчетов. По этой причине в практических расчетах можно использовать более простую кондуктивную модель теплопереноса.

Ключевые слова:

Тонкопленочная тепловая изоляция, энергосбережение, теплоснабжение, транспортировка и хранение энергии, моделирование.

Введение

Энергетическая стратегия и программы повышения энергоэффективности промышленности и сельского хозяйства регионов РФ тесно связаны с энергосбережением в различных отраслях. Одной из них является энергоснабжение.

Системы транспортировки и хранения энергоносителей могут стать источником значительной экономии ресурсов за счет снижения уровня тепловых потерь. Существенно снизить масштабы потерь тепловой энергии при транспортировке и хранении можно только используя современные научно-обоснованные подходы к энергосберегающим мероприятиям в этих системах.

Известно, что основным методом снижения потерь тепловой энергии при ее транспортировке и хранении является использование теплоизоляционных материалов [1–4], отвечающих современным требованиям. Подобными материалами являются тонкопленочные теплоизоляционные материалы [5, 6].

Исследованиям теплопереноса в слое тонкопленочной тепловой изоляции и эффективности ее применения посвящено достаточное количество работ [5–20]. В них рассматриваются технология использования теплозащитных светопропускающих тонкопленочных покрытий [7–11], кондуктивный теплоперенос в слое тонкопленочной тепловой изоляции [6, 12, 13], а также различные практические приложения [14–20], в которых учитывается влияние условий эксплуатации тонкопленочной тепловой изоляции на уровень тепловых потерь оборудования и трубопроводов.

Учет комплекса основных взаимосвязанных факторов и процессов, приводящих к интенсификации тепловых потерь, при моделировании тепловых режимов систем транспортировки и хранения энергоносителей позволяет дать более детализированный прогноз тепловых состояний рассматриваемых объектов.

Исследования [6] показали, что теплоперенос в газонаполненных полостях микросфер может осу-

ществляться за счет теплопроводности, конвекции и лучистого теплообмена. В современной научной литературе [1–20] отсутствует описание влияния механизмов теплопереноса в тонкопленочных теплоизоляционных покрытиях на интенсификацию тепловых потерь энергетического оборудования. По этой причине необходимым является исследование сопряженного кондуктивно-конвективно-радиационного теплопереноса в рассматриваемой системе.

Ограниченность энергосберегающих мероприятий с применением тонкопленочной тепловой изоляции объясняется не только отсутствием нормативной базы, но и в большей степени проблемами, связанными с проектированием энергоэффективных теплопроводов, поскольку в настоящее время отсутствует единая методика создания энергосберегающих систем транспортировки и хранения тепловой энергии с использованием тонкопленочной тепловой изоляции.

Целью работы является исследование сопряженного кондуктивно-конвективно-радиационного теплопереноса в тонкопленочном теплоизоляционном покрытии.

Постановка задачи

Рассматривается слой тонкопленочного теплоизоляционного покрытия, состоящего из полых микросфер и связующего вещества. На поверхностях тонкопленочного изоляционного покрытия выставляются граничные условия первого рода. На рисунке схематично представлена область для решения задачи. Для этой области (рисунок) была решена задача, учитывающая сопряженный теплоперенос в системе «полые микросферы – связующее вещество». Использование подхода такого рода к решаемой задаче обосновано в [21], поскольку из анализа размерных эффектов в проблемах переноса тепла [22] известно, что нижней границей применения уравнений Навье–Стокса и законов теплопереноса Фурье и Ньютона–Рихмана является размер не менее 100 нм.

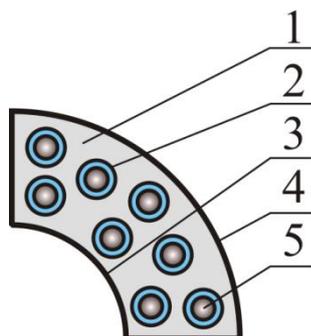


Рисунок. Область решения задачи: 1 – связующее вещество; 2 – стенка микросферы; 3 – внутренняя поверхность изоляции; 4 – внешняя поверхность изоляции; 5 – полость микросферы

Figure. Scheme of solution area: 1 – binder; 2 – surface of microspheres; 3 – inner surface of insulation; 4 – outer surface of insulation; 5 – microsphere cavity

Основные допущения, при которых решена задача, состоят в следующем:

1. Теплофизические свойства являются известными и постоянными величинами. Диапазон изменения параметров, влияющих на теплофизические характеристики, в рассматриваемой задаче невелик [23], следовательно, изменением свойств можно пренебречь.
 2. Газ в микросферах является несжимаемой средой и удовлетворяет приближению Буссинеска [24].
 3. Микросферы являются унифицированными по размеру и в слое изоляции располагаются упорядоченно («коридорное» размещение).
 4. На границах контакта между элементами рассматриваемой системы имеет место условие идеального теплового контакта.
 5. На внутренней и внешней поверхностях тонкопленочной тепловой изоляции выставляются граничные условия первого рода (условия эксперимента, описанного в [6]).
 6. Скорость газа на внутренней поверхности стенок микросфер равна нулю (условие прилипания).
- Принятые допущения, с одной стороны, не накладывают принципиальных ограничений на физическую модель системы, а с другой – позволяют упростить алгоритм и метод решения поставленной задачи.

Математическая модель

Математическая постановка задачи имеет вид:

$$C_{i,5} \rho_{i,5} (\bar{w}_{i,5}, \nabla T_{i,5}) = \lambda_{i,5} \nabla^2 T_{i,5}, \quad i = 1-n, \quad (1)$$

$$(\bar{w}_{i,5}, \nabla) \bar{w}_{i,5} = -\frac{1}{\rho_{i,5}} \nabla p_{i,5} + v_{i,5} \nabla^2 \bar{w}_{i,5} + \vec{F}, \quad i = 1-n, \quad (2)$$

$$\nabla \bar{w}_{i,5} = 0, \quad i = 1-n, \quad (3)$$

$$\nabla^2 T_1 = 0, \quad (4)$$

$$\nabla^2 T_{i,2} = 0, \quad i = 1-n, \quad (5)$$

$$T_{ins,3} = T_{in} = \text{const}, \quad (6)$$

$$T_{ins,4} = T_{ex} = \text{const}, \quad (7)$$

$$\lambda_1 \text{grad}(T_1) = \lambda_2 \text{grad}(T_{i,2}), \quad T_1 = T_{i,2}, \quad i = 1-n, \quad (8)$$

$$\lambda_2 \text{grad}(T_2) = \lambda_5 \text{grad}(T_{i,5}) + \varepsilon \sigma [T_2^4 - T_{i,5}^4], \quad i = 1-n, \quad (9)$$

$$\text{grad}(T_{i,2}) = 0, \quad i = 1-n, \quad (10)$$

$$w_{i,5} = 0, \quad i = 1-n, \quad (11)$$

$$F_x = 0; \quad (12)$$

$$F_y = G \beta_{i,5} (T_4 - T_3), \quad i = 1-n. \quad (13)$$

Обозначения: C – теплоемкость; F – массовые силы; G – ускорение силы тяжести; T – температура; p – давление; w – скорость; β – коэффициент температурного расширения; λ – коэффициент теплопроводности; ν – кинематическая вязкость; ρ – плотность; ε – приведенная степень черноты; σ – постоянная Стефана–Больцмана.

Индексы: 1–5 – в соответствии с рисунком; ex – внешний; ins – изоляция; in – внутренний; n – количество микросфер, шт.

Метод решения и исходные данные

Задача (1)–(13) решена с использованием метода конечных элементов [25] с применением неравномерной конечно-элементной сетки.

Моделирование выполнено для теплоизоляционного покрытия, толщина которого составляла 0,33 мм. Покрытие на 62 % состоит из микросфер со следующими геометрическими характеристиками: диаметр 50 мкм, толщина стенок: 5 и 2 мкм.

Исследования проводились при значениях теплофизических характеристик рассматриваемой системы (рисунок), описанных в [6], а приведенная степень черноты составляла 0,8 [26]. Значения температур на поверхностях слоя изоляции принимались по данным экспериментов [6] и составляли $T_{in}=363,15$ К, $T_{ex}=359,49$ К.

Результаты численного моделирования

В таблице представлены значения линейных тепловых потоков от трубопровода, изолированного тонкопленочным покрытием для кондуктивно-конвективной Q_1 , кондуктивной Q_2 [6] и кондуктивно-конвективно-радиационной Q_3 моделей, а также приведено сопоставление результатов численного моделирования и экспериментальных исследований ($Q=27,09$ Вт/м [6]).

По результатам численного моделирования установлено, что структура движения газовой среды в

полостях микросфер тонкопленочного теплоизоляционного покрытия представляет собой замкнутые циркуляционные течения (максимальная скорость не превышает $7 \cdot 10^{-4}$ м/с), а разности температур на границах микросфер составляют не более 0,4 К.

Анализ результатов математического моделирования (таблица) позволяет сделать следующие ожидаемые заключения:

- отклонение результатов численного моделирования от данных экспериментальных исследований Q является значительным (до 70 %) и зависит от состава тонкопленочного теплоизоляционного покрытия;
- сравнение результатов численного анализа тепловых потоков в тонкопленочном теплоизоляционном покрытии Q_1 и Q_2 [6] позволяет сделать вывод о том, что отклонение между ними составляет не более 3 % и может быть объяснено погрешностями численных расчетов;
- отклонение Q_1 (кондуктивно-конвективная модель) от Q_3 (кондуктивно-конвективно-радиационная модель) не превышает 0,1 % и объясняется незначительными разностями температур на границах микросфер.

По этим причинам для практических расчетов можно использовать более простую модель [6].

Таблица. Результаты численного моделирования

Table. Results of numerical simulation

Состав тонкопленочного теплоизоляционного покрытия Composition of the thin-film insulation coating			Q_1	Q_2 [6]	Q_3	$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} \cdot 100\%$	$\frac{Q - Q_2}{Q} \cdot 100\%$	$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \cdot 100\%$	
			Вт/м ² /м						
Толщина стенки микросферы, мкм Microsphere wall thickness, microns	5	Воздух Air	Трехкомпонентное связующее Three-component binder	51,00	52,08	50,98	2,07	47,91	0,04
			Однокомпонентное связующее Single component binder	74,24	75,36	74,23	1,49	65,7	0,01
		CO2 + N2	Трехкомпонентное связующее Three-component binder	52,92	54,12	52,89	2,21	49,83	0,04
			Однокомпонентное связующее Single component binder	76,15	74,92	76,14	-1,64	65,51	0,01
	2	Воздух Air	Трехкомпонентное связующее Three-component binder	29,56	29,89	29,54	1,11	9,36	0,08
			Однокомпонентное связующее Single component binder	48,58	47,33	48,57	-2,65	45,4	0,02
		CO2 + N2	Трехкомпонентное связующее Three-component binder	33,85	33,08	33,84	-2,34	17,9	0,02
			Однокомпонентное связующее Single component binder	46,12	46,60	46,08	1,03	44,31	0,09

Заключение

Впервые проведено исследование кондуктивно-конвективно-радиационного теплопереноса в тонкопленочном теплоизоляционном покрытии.

В работе показано, что высокая степень детализации анализа основных теплофизических процессов, протекающих в слое тонкопленочной тепловой изоляции теплотрубопроводов, создает объективные

предпосылки для более качественного прогноза их тепловых потерь и тепловых режимов.

По результатам исследований показано, что для практических расчетов можно использовать простую кондуктивную модель [6].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-48-700008-р_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Optimization modeling for smart operation of multi-source district heating with distributed variable-speed pumps / H. Wang, H. Wang, Zh. Haijian, T. Zhu // Energy. – 2017. – V. 138. – P. 1247–1262.
2. Половников В.Ю. Тепловые режимы и тепловые потери подземных трубопроводов с учетом реальных условий теплообмена на внешнем контуре взаимодействия // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 1. – С. 124–131.

3. Thermal transient prediction of district heating pipeline: optimal selection of the time and spatial steps for fast and accurate calculation / Y. Wanga, S. Youa, H. Zhanga, X. Zhenga, W. Zhenga, Q. Miaoa, G. Luc // *Applied Energy*. – 2017. – V. 206. – P. 900–910.
4. Селиванова З.М., Павлов В.И. Интеллектуальная информационно-измерительная система теплофизических свойств теплоизоляционных покрытий магистральных трубопроводов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2019. – Т. 330. – № 10. – С. 145–154.
5. Choice and optimization of ratio of components to develop fast-mounted thermostable heat-insulating constructions / N.A. Loginova, S.V. Grigorev, E.E. Lapin, S.I. Pogorelov, A.V. Ryzhenkov // *Thermal Engineering*. – 2016. – V. 63 (5). – P. 355–359.
6. Половников В.Ю. Кондуктивный теплоперенос в слое тонкопленочной тепловой изоляции // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2019. – Т. 330. – № 5. – С. 189–197.
7. Chou H.M., Chen C.R., Wu T.N. New transparent thin films for thermal insulation // *Journal of the Chinese Society of Mechanical Engineers. Transactions of the Chinese Institute of Engineers. Series C*. – 2015. – V. 36 (1). – P. 85–90.
8. The evaluation of energy saving using ultrathin heat insulation in railway electrification substation / H. Kim, J. Jang, S. Shin, Y. Park, S. Kim, H.R. Kim, B. Hyun, J. Kim // *Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers*. – 2015. – V. 64 (1). – P. 171–175.
9. Qi Y., Yin X., Zhang J. Transparent and heat-insulation plasticized polyvinyl chloride (PVC) thin film with solar spectrally selective property // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2016. – V. 151. – P. 30–35.
10. Patankar S.N., Kranov Y.A. Hollow glass microsphere HDPE composites for low energy sustainability // *Materials Science and Engineering*. – 2010. – V. 527. – P. 1361–1366.
11. Effect of hollow glass microsphere thin film on heat-insulation performance of building envelope / H. Wang, H.J. Fang, Q.D. Lan, S. He, C. Jiang // *Shanghai Jiaotong Daxue Xuebao/Journal of Shanghai Jiaotong University*. – 2014. – V. 48 (9). – P. 1341–1345.
12. Thermal conductivity of powder silica hollow spheres / Y. Liao, X. Wua, H. Liua, Y. Chen // *Thermochimica Acta*. – 2011. – V. 526. – P. 178–184.
13. Numerical analyses of the thermal conductivity of random hollow sphere structures / T. Fiedler, R. Löffler, T. Bernthaler, R. Winkler, I.V. Belova, G.E. Murch, A. Öchsner // *Materials Letters*. – 2009. – V. 63. – № 13–14. – P. 1125–1127.
14. Evaluation of the thermal efficiency of a high-temperature heat-insulation structure based on honeycomb plastic / A.V. Ryzhenkov, E.E. Lapin, N.A. Loginova, D.R. Sitdikov, S.V. Grigorev // *Thermal Engineering*. – 2016. – V. 63 (6). – P. 445–448.
15. Investigation of heat capacity of syntactic foam based on silicone and organic matrix / E.V. Belyaeva, N.A. Loginova, E.E. Lapin, S.I. Pogorelov, A.V. Ryzhenkov // *Oil Industry*. – 2016. – № 11. – P. 116–119.
16. Study of the influence of the modification of glass microspheres on the properties of syntactic foams based on oligomethylsiloxane / V.S. Osipchik, N.V. Kostromina, Y. Olikhova, V.N. Ivashkina, E.V. Belyaeva, N.A. Loginova, A.V. Ryzhenkov, E.E. Lapin // *International Polymer Science and Technology*. – 2016. – V. 43 (7). – P. 133–137.
17. Study of relations components for making flexible polymer insulation with optimum thermal and mechanical characteristics / S.V. Levitin, E.V. Belyaeva, N.A. Loginova, E.E. Lapin, A.V. Ryzhenkov // *Oil Industry*. – 2015. – № 9. – P. 130–133.
18. Review of binding agents in syntactic foams for heat-insulating structures in power industry Facilities / A.V. Ryzhenkov, N.A. Loginova, E.V. Belyaeva, Y.Y. Lapin, A.F. Prischepov // *Modern Applied Science*. – 2015. – V. 9. – № 4. – P. 96–105.
19. Polovnikov V.Y., Chuiko N.S. Heat transfer in layer of thin-film thermal insulation // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – V. 2135. – P. 020045-1–020045-3.
20. Kudryakov O.V., Varavka V.N. Integrated indentation tests of metal-ceramic nanocomposite coatings // *Inorganic Materials*. – 2015. – V. 51. – № 15. – P. 1508–1514.
21. Zhang Z. *Nano/microscale heat transfer*. – New York: McGraw-Hill, 2007. – 479 p.
22. Flik M., Choi B., Goodson K. Heat transfer regimes in microstructures // *Journal Heat Transfer*. – 1992. – V. 114. – P. 667–674.
23. Bynum R.T. *Insulation Handbook*. – New York: McGraw-Hill, 2001. – 494 p.
24. Bejan A. *Convection heat transfer*. – New York: Wiley, 2004. – 696 p.
25. Garcia A.L. *Numerical methods for physics*. – San Jose CA: CreateSpace Independent Publishing Platform, 2015. – 432 c.
26. Экспериментальное определение интегральной степени черноты сверхтонких жидких композиционных теплоизолирующих покрытий / М.В. Анисимов, Д.В. Лычагин, В.С. Рекунов, Ж.Т. Таалайбеков // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2016. – Т. 327. – № 5. – С. 106–115.

Поступила 13.03.2020 г.

Информация об авторах

Половников В.Ю., кандидат технических наук, доцент Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDK 621.643.001:536.2

INFLUENCE OF RADIATION HEAT EXCHANGE ON HEAT TRANSFER INTENSIFICATION IN THIN-FILM THERMAL INSULATION

Viacheslav Yu. Polovnikov,
polov@tpu.ru

National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the study is explained by the fact that thermal protection of equipment and pipelines is important when implementing energy-saving measures at energy facilities for various purposes. The increase in heat or cold losses during the transportation of energy carriers is the reason for creating new approaches to energy-saving measures when performing thermal insulation actions. The main method of reducing heat energy losses during its transportation and storage is the use of highly efficient thermal insulation materials. This material is thin-film thermal insulation. The unique thermal characteristics of thin-film thermal insulation coatings are the reason for their use in various energy systems and equipment. Despite this, the technology of using thin-film insulating coatings has not been developed. This is due to the following reasons: lack of knowledge about the physical properties and mechanisms of heat and mass transfer in thin-film thermal insulation coatings.

The main aim of the research is a study of conductive-convective-radiation heat transfer in the layer of thin-film thermal insulation taking into account the heterogeneity of the properties of the microspheres and binders.

The object of the research is a cylindrical layer of thin-film insulating coating. The temperature is constant on the inner and outer surfaces of the thermal insulation coating. The geometry of the thin-film thermal insulation coating was a binder and hollow microspheres. Scientific research was carried out for a layer of insulation thickness of 0,33 mm. The temperatures on the inner and outer surfaces of the insulation were taken in accordance with the experimental data. The layer of thin-film thermal insulation for 62 % consists of microspheres with a diameter of 50 microns and for 38 % of binder. Two types of hollow microspheres with wall thicknesses (5 and 2 μm) were considered.

Methods. The solution of the problems posed is obtained by the finite element method. Galerkin approximation, non-uniform finite element mesh were used. The parameters of the grid elements were chosen from the conditions of convergence of the solution. An increase in the number of elements of the computational grid was carried out using the Delaunay method.

Results. The authors established the values of heat fluxes in the layer of thin-film thermal insulation in the presence of radiation heat transfer. Comparison of the results of numerical simulation of heat transfer in a layer of thin-film thermal insulation, performed using a conductive-convective heat transfer model with the results for a conductive-convective-radiation model showed a discrepancy between them does not exceed 0,1 %. This is due to errors in numerical calculations. For this reason, a simpler conductive model of heat transfer can be used in practical calculations.

Key words:

Thin-film thermal insulation, energy saving, heat supply, transportation and storage of energy, modeling.

The research was financially supported by the RFBR within the scientific project no. 18-48-700008-p_a.

REFERENCES

- Wang H., Wang H., Haijian Zh., Zhu T. Optimization modeling for smart operation of multi-source district heating with distributed variable-speed pumps. *Energy*, 2017, vol. 138, pp. 1247–1262.
- Polovnikov V.Y. Thermal regimes and thermal losses of underground pipelines in real heat exchange on the outer interaction boundary. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 1, pp. 124–131. In Rus.
- Wanga Y., Youa S., Zhanga H., Zhenga X., Zhenga W., Miaoa Q., Luc G. Thermal transient prediction of district heating pipeline: Optimal selection of the time and spatial steps for fast and accurate calculation. *Applied Energy*, 2017, vol. 206, pp. 900–910.
- Selivanova Z.M., Pavlov V.I. Intelligent information-measuring system of thermophysical properties of thermal insulation coatings of trunk pipelines. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 10, pp. 145–154. In Rus.
- Loginova N.A., Grigorev S.V., Lapin E.E., Pogorelov S.I., Ryzhenkov A.V. Choice and optimization of ratio of components to develop fast-mounted thermostable heat-insulating constructions. *Thermal Engineering*, 2016, vol. 63 (5), pp. 355–359.
- Polovnikov V.Yu. Conductive heat transfer in layer of thin-film thermal insulation. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330 (5), pp. 189–197. In Rus.
- Chou H.M., Chen C.R., Wu T.N. New transparent thin films for thermal insulation. *Journal of the Chinese Society of Mechanical Engineers. Transactions of the Chinese Institute of Engineers. Series C*, 2015, vol. 36 (1), pp. 85–90.
- Kim H., Jang J., Shin S., Park Y., Kim S., Kim H.R., Hyun B., Kim J. The evaluation of energy saving using ultrathin heat insulation in railway electrification substation. *Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers*, 2015, vol. 64 (1), pp. 171–175.
- Qi Y., Yin X., Zhang J. Transparent and heat-insulation plasticized polyvinyl chloride (PVC) thin film with solar spectrally selective property. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, vol. 151, pp. 30–35.
- Patankar S.N., Kranov Y.A. Hollow glass microsphere HDPE composites for low energy sustainability. *Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 527, pp. 1361–1366.
- Wang H., Fang H.J., Lan Q.D., He S., Jiang C. Effect of hollow glass microsphere thin film on heat-insulation performance of building envelope. *Shanghai Jiaotong Daxue Xuebao/Journal of Shanghai Jiaotong University*, 2014, vol. 48 (9), pp. 1341–1345.
- Liao Y., Wua X., Liua H., Chen Y. Thermal conductivity of powder silica hollow spheres. *Thermochimica Acta*, 2011, vol. 526, pp. 178–184.
- Fiedler T., Löffler R., Bernthaler T., Winkler R., Belova I.V., Murch G.E., Öchsner A. Numerical analyses of the thermal conductivity of random hollow sphere structures. *Materials Letters*, 2009, vol. 63 (13–14), pp. 1125–1127.
- Ryzhenkov A.V., Lapin E.E., Loginova N.A., Sitdikov D.R., Grigorev S.V. Evaluation of the thermal efficiency of a high-

- temperature heat-insulation structure based on honeycomb plastic. *Thermal Engineering*, 2016, vol. 63 (6), pp. 445–448.
15. Belyaeva E.V., Loginova N.A., Lapin E.E., Pogorelov S.I., Ryzhenkov A.V. Investigation of heat capacity of syntactic foam based on silicone and organic matrix. *Oil Industry*, 2016, no. 11, pp. 116–119.
 16. Osipchik V.S., Kostromina N.V., Olikhova Y., Ivashkina V.N., Belyaeva E.V., Loginova N.A., Ryzhenkov A.V., Lapin E.E. Study of the influence of the modification of glass microspheres on the properties of syntactic foams based on oligomethylsiloxane. *International Polymer Science and Technology*, 2016, vol. 43 (7), pp. 133-137.
 17. Levitin S.V., Belyaeva E.V., Loginova N.A., Lapin E.E., Ryzhenkov A.V. Study of relations components for making flexible polymer insulation with optimum thermal and mechanical characteristics. *Oil Industry*, 2015, no. 9, pp. 130–133.
 18. Ryzhenkov A.V., Loginova N.A., Belyaeva E.V., Lapin Y.Y., Prischevov A.F. Review of binding agents in syntactic foams for heat-insulating structures in power industry Facilities. *Modern Applied Science*, 2015, vol. 9, no. 4, pp. 96–105.
 19. Polovnikov V.Y., Chuiko N.S. Heat transfer in layer of thin-film thermal insulation. *AIP Conference Proceedings*, 2019, vol. 2135, pp. 020045-1–020045-3.
 20. Kudryakov O.V., Varavka V.N. Integrated indentation tests of metal-ceramic nanocomposite coatings. *Inorganic Materials*, 2015, vol. 51, no. 15, pp. 1508–1514.
 21. Zhang Z. *Nano/microscale heat transfer*. New York, McGraw-Hill, 2007. 479 p.
 22. Flik M., Choi B., Goodson K. Heat transfer regimes in microstructures. *Journal Heat Transfer*, 1992, vol. 114, pp. 667–674.
 23. Bynum R.T. *Insulation Handbook*. New York, McGraw-Hill, 2001. 494 p.
 24. Bejan A. *Convection heat transfer*. New York, Wiley, 2004. 696 p.
 25. Garcia A.L. *Numerical methods for physics*. San Jose CA, CreateSpace Independent Publishing Platform, 2015. 432 p.
 26. Anisimov M.V., Lychagin D.V., Rekunov V.S., Taaalaybekov Z.T. Experimental definition of integrated emissivity factor of ultrathin fluid composite heat insulating coatings. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327 (5), pp. 106–115. In Rus.

Received: 13 March 2020.

Information about the authors

Viacheslav Yu. Polovnikov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 552.52; 552.08; 553.611

ИНДИКАТОР Ge/Si ДЛЯ ОЦЕНКИ ИНТЕНСИВНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ВЫВЕТРИВАНИЯ НА ГРАНИЦЕ ПАЛЕОЦЕНА И ЭОЦЕНА В ДРЕВНЕМ ЗАУРАЛЬСКОМ БАССЕЙНЕ

Смирнов Павел Витальевич^{1,2},
geolog.08@mail.ru

Баталин Георгий Александрович³,
g@batalin.com

Гареев Булат Ирекович³,
bulat@gareev.net

Трифонов Артем Алексеевич³,
ar3tyrt5y@gmail.com

¹ Тюменский индустриальный университет,
Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38

² Институт геологии и палеонтологии технического университета Клаусталь,
Германия, 38678, Clausthal-Zellerfeld, Adolph-Roemer-Strasse, 2A.

³ Казанский федеральный университет,
Россия, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 4/5.

Актуальность. Диатомиты и их переходные разности, сформировавшиеся в условиях палеоцен-эоценового морского бассейна, являются одними из самых широко распространенных в приповерхностном залегании осадочных пород на обширной территории Зауралья. При этом применительно к генетическим аспектам таких пород актуальной остается дискуссия о фундаментальных источниках кремнезема для формирования опал-кристобалитовых отложений. Актуальной задачей остается анализ роли каждого из факторов – континентального выветривания и деятельности апвеллингов – в происхождении горных пород. Соотношение Ge к Si потенциально может рассматриваться как инструмент расшифровки источника кремнезема в биогенных кремнистых породах, так как германий доставляется в породу путем внедрения в биогенный опал; привнос Ge в породу за счет других источников во время диагенеза несущественен, что делает результаты индикационно ценными.

Цель: оценка интенсивности химического выветривания на рубеже палеоцена и эоцена в Зауралье на основе изучения соотношения Ge и Si в разновозрастных диатомитах.

Методы: полевые исследования, рентгенофлуоресцентный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, сканирующая электронная микроскопия.

Результаты. Работа содержит первые результаты оценки интенсивности химического выветривания на рубеже палеоцена и эоцена в Зауралье с помощью анализа расчетных соотношений германия и кремния в валовых образцах диатомитов и препаратах биокластики, из которых удален глинистый материал. Соотношения Ge/Si в препаратах биокластики из палеоценовых (Брусяна) и эоценовых (Ирбитское месторождение) диатомитов отличаются практически двукратно. Полученные значения стоит рассматривать как индикатор, что интенсивность химического выветривания претерпевает на этом рубеже серьезные изменения: интенсивное химическое выветривание, усиление гидрологического цикла в период PETM определили увеличение поставки растворенного кремнезема в морской бассейн при накоплении биокремнистых пород на территории современного Зауралья. Ослабление тектонических движений и пенепленизация суши в пределах Восточно-Уральского обрамления способствовали усилению процессов выветривания. Это обеспечило дополнительный трансфер кремнистого вещества в форме истинных и коллоидных растворов в бассейн седиментации для накопления биокремнистых пород. Объем привноса кремнезема с суши на протяжении относительно короткого периода времени стал более заметен в общем балансе поставляемой в бассейн седиментации кремнекислоты. По этой же причине, т. е. из-за наличия дополнительного источника кремнекислоты, валовое содержание SiO₂ в палеоценовых диатомитах несколько выше, чем в эоценовых.

Ключевые слова:

Диатомиты, палеоцен, эоцен, Зауралье, Западная Сибирь, PETM, германий, кремний.

Введение

Биокремнистые породы – диатомиты и их переходные разности, накапливавшиеся в условиях палеоцен-эоценового морского бассейна, формируют одну из наиболее хорошо диагностируемых, пространственно и литологически выдержанных толщ в составе кайнозойского разреза на обширной территории Зауралья [1–3]. В раннепалеогеновое время на территории Западной Сибири и Зауралья в пределах

морского седиментационного бассейна, который существенно влиял на циркуляцию и климатические условия всего Северного полушария и сообщался с Арктическим и Тетическим бассейнами [4, 5], в условиях дефицита карбонатного планктона распространение получили различные группы кремнескелетных организмов, среди которых, очевидно, доминирующее положение заняли диатомовые водоросли. Кремнескелетной флоре, вследствие масштабов ее разви-

тия, принадлежала важнейшая роль в осадкообразовании, в частности в западных краевых зонах эпиконтинентального бассейна, где сформировались мощные толщи диатомитов [6].

Исследования генезиса диатомитов в Зауралье и Западной Сибири имеют существенный прикладной и научный интерес. С одной стороны, этому способствует приуроченность отложений к последнему катастрофическому потеплению на Земле – начальному термальному событию эоцена – палеоцен-эоценовому термическому максимуму (PETM), влияние которого на климат, осадконакопление и состояние биосферы было колоссальным [7–9]. С другой стороны, особое значение принимает тот факт, что на протяжении десятков лет в Зауралье диатомиты являются видом неметаллического сырья, включенным в активную эксплуатацию и потенциально отраслеобразующим для предприятий перерабатывающей промышленности Уральского региона.

Актуальнейшим вопросом при изучении генетических аспектов опал-кристаллитовых пород Зауралья и Западной Сибири остается диагностика источников кремнезема, привнесенного в морской эпиконтинентальный бассейн седиментации и послужившего основой для кремнистых отложений. Эта же задача включает в себя и оценку роли (доминирующей или вспомогательной) каждого из этих факторов в общем балансе привнесенной кремнекислоты. Первые исследователи кремнистых осадочных формаций в регионе в качестве основного фактора рассматривали трансфер кремнезема с пенеценизированных участков суши в виде коллоидных и истинных растворов в седиментационные бассейны [10]. Позже довольно серьезную аргументацию получил тезис, что определяющими факторами широкого развития процессов кремнезема в платформенных бассейнах раннего кайнозоя являются гидродинамические причины, а именно, развитие зон апвеллингов, в пределах которых обыкновенно осуществляется трансфер обогащенных диоксидом кремнезема глубинных вод [11]. Очевидно, определенное место в системе доставки кремнекислоты в седиментационный бассейн может быть отведено гидротермализму и зонам разгрузки минерализованных растворов.

По мере совершенствования геохимических методов исследования осадочных образований было установлено, что в морской среде обыкновенным является сонахождение и замещение кремния (Si) германием (Ge) ввиду близких ионного и ковалентного радиусов и тетравалентной структуры [12–14]. Накопление фактического материала геологами и геохимиками позволило утверждать, что соотношение Ge/Si в диатомовых водорослях и производных от них породах может использоваться для мониторинга таких геологических явлений, как континентальное выветривание и гидротермализм. Эти процессы являются главными источниками привноса основных и рассеянных элементов в океан [15–19]. По мнению [20] горные породы концентрируют в себе германий, доставленный в них двумя путями: 1 – из обломочной фракции, привносимой в бассейн в виде осадков, 2 – из биоген-

ной фракции, поступающей из морской воды за счет инкорпорации Ge морскими кремнескелетными организмами (диатомеями, радиоляриями, губками) в твердые части собственных раковин, скелетов или спикул.

Применительно к генетическим аспектам формирования таких пород актуальной остается дискуссия о фундаментальных источниках кремнезема для формирования опал-кристаллитовых пород. Она развивается в части оценки одного из двух факторов – континентального выветривания и деятельности апвеллингов. В этой связи соотношения Ge к Si потенциально могут рассматриваться как инструмент расшифровки источника кремнезема при формировании биогенных кремнистых пород. Германий доставляется в породу путем внедрения в биогенный опал; привнос Ge в породу за счет других источников во время диагенеза несущественен, что по мере совершенствования этой методики позволит получать более достоверные индикационные данные, чем применяемые ныне классические расчетные параметры (CIA, CIW и др.).

Основной целью работы является оценка интенсивности химического выветривания на рубеже палеоцена и эоцена в Зауралье на основе изучения соотношения Ge и Si в разновозрастных диатомитах. Вместе с тем работа содержит в себе первые результаты по индикации масштабов химического выветривания, полученные по такой методике, и общие суждения о возможности дальнейшего использования и совершенствования выбранного подхода.

Объекты и методы исследования

«Кремнистая» секция палеогенового разреза Зауралья включает в себя три стратиграфических объекта – серовскую свиту палеоцена, нижнюю и верхнюю подсвиты ирбитской свиты эоцена.

Серовская свита палеоцена P_{1sg} сложена различными опоковидными разностями, существенно кремнистыми, глинистыми или с включениями песчано-алевритового материала. В верхней части серовской свиты также ограничено залегают диатомиты, что обусловлено постепенными переходами толщи в диатомиты ирбитской свиты нижнего эоцена. На примере изученных разрезов можно утверждать, что макроскопически это никак не фиксируется, а только по смене диатомовых комплексов *Trinacria ventriculosa-Sheshukovia mirabilis* на *Coscinodiscus Uralensis-Hemiaulus Proteus*. Мощность отложений увеличивается в восточном направлении и достигает 50–60 м.

Ирбитская свита эоцена P_{2ir} составляет большую часть разреза кремнистого палеогена в Зауралье и делится на две подсвиты – нижнюю и верхнюю. Нижнеирбитская подсвита сложена преимущественно диатомитами и их переходными разностями, с включениями псаммитового и алевритового материала кварца-глауконитового состава. Верхнеирбитская подсвита представлена диатомовыми и монтмориллонит-бейделлитовыми глинами, глинистыми диатомитами и диатомитами.

В рамках работы проанализированы образцы из местонахождений, которые ранее были объектами литолого-минералогических исследований и диато-

мового анализа, палеоценовые диатомиты разреза Брусяна и эоценовые диатомиты Ирбитского месторождения [21] (рис. 1).



Рис. 1. Схема расположения изученных объектов
 Fig. 1. Location scheme of the studied objects

Ирбитское месторождение (57°39'33.16"N, 63°3'37.18"E) наряду с Камышловским является одним из наиболее длительно эксплуатируемых месторождений диатомитов в Уральском регионе и расположено на юго-восточной окраине г. Ирбит (Свердловская область). Месторождение диатомита открыто по результатам комплексных геологоразведочных работ в 30–40-х гг. XX в. и в дальнейшем неоднократно становилось объектом поисково-оценочных работ для подсчета и уточнения запасов, детальных и литолого-геохимических и технологических исследований [22–24].

Естественное обнажение Брусяна (56°56'51.43"N, 61°55'43.27"E) расположено в 3 км к северо-востоку от д. Брусяна в Свердловской области. Потенциально перспективно для поисково-оценочных и разведочных работ, но объектом такого рода изысканий обнажение и прилегающая к нему территория не являлись.

Комплекс диатомовых водорослей в диатомитах Брусяна диагностирован как *Trinacria ventriculosa* (b) (верхний палеоцен). Кремнескелетная флора из диатомитов Ирбитского месторождения типична для зоны *Coscinodiscus payeri* нижнего эоцена [20].

Аналитические методы и подходы

Экспериментальный блок исследований базируется на применении масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Для повышения надежности получаемых лабораторных данных, а также общего в рам-

ках методического совершенствования выбранного подхода выполнены определения отдельно для валовых проб и для препаратов кремнистой биокластики, из которых удален глинистый материал (рис. 2).

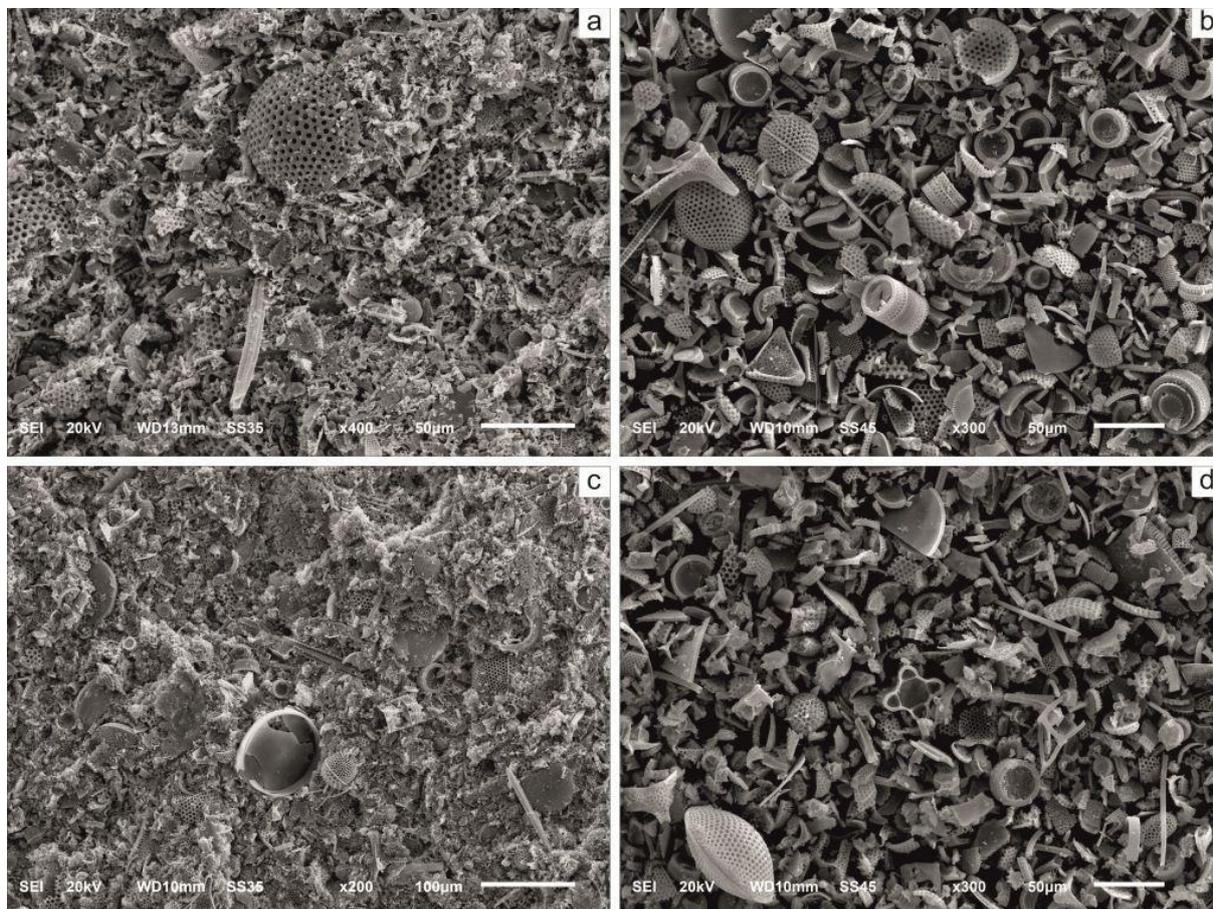


Рис. 2. Микроструктура изученных образцов: а, б) диатомиты разреза Брусяна, с, д) диатомиты Ирбитского месторождения; а, с) валовые образцы; б, д) препараты биокластики

Fig. 2. Microscopic structure of the studied samples: а, б) diatomites from the outcrop of Brusyana; с, д) diatomites of the Irbit deposit; а, с) bulk samples of diatomites; б, д) preparations of bioclastics

Химическая обработка проб для получения препаратов биокластики выполнена по стандартной процедуре, принятой в лабораториях палеофлористики и микропалеонтологии ГИН РАН [11]. Изготовление препаратов кремнескелетной флоры для диатомового анализа включает в себя: 1) удаление кремнистых частиц с использованием плавиковой кислоты; 2) удаление глинистых частиц в осадке пирофосфатом натрия ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), с отмыванием горячей водой в течение 2 недель; 3) разделение осадка на минеральную и органическую части в кадмиевой тяжелой жидкости ($\text{CdI}+\text{KI}$) с удельным весом 2,25 при помощи центрифугирования; 4) отмывание органического осадка от тяжелой жидкости дистиллированной водой; 5) сбор в пробирки, промывка и сушка мацерата с последующим добавлением глицерина. Полученные препараты кроме диатомей включают также и фрагменты иных, менее многочисленных, кремнистых организмов – радиолярий, губок, силикофлагеллат. Электронная микроско-

пия для контроля качества полученных препаратов биокластики выполнена с применением растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6510A в Тюменском индустриальном университете (г. Тюмень).

Геохимические исследования выполнены в Лаборатории изотопного и элементного анализа Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского Федерального Университета (г. Казань). Определение содержаний оксидов проводилось на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре S8 Tiger (Bruker, Германия). Прибор позволяет определять элементный состав твердых, порошкообразных и жидких образцов в диапазоне от В до U в вакууме или атмосфере гелия. Прибор оснащен родиевой рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт. Для корректных расчетов индикаторов Ge/Si был выполнен перевод содержания Si в ppm через расчет в весовых процентах по соотношениям молекулярного веса окисла и его атомного веса.

Содержания Ge получены при исследовании на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP Qc (ThermoFisher Scientific, Германия). Навеска исследуемого образца массой 100 мг взвешивалась в тefлоновом автоклаве на аналитических весах с точностью 0,1 мг. В автоклав дозаторами добавлялись 2 мл концентрированной соляной кислоты (38 % HCl, ОСЧ), 1 мл плавиковой кислоты (38 % HCl, ОСЧ) и 1 мл концентрированной азотной кислоты (68 % HNO₃, ОСЧ). Раствор анализировался на масс-спектрометре, предварительно откалиброванном с помощью мультиэлементных стандартов с концентрацией в диапазоне от 1 до 100 ppb каждого элемента. Конечные значения концентраций пересчитывались на исходную концентрацию с учетом пустого образца, навески и разбавления раствора.

Предел определения (ПО) Ge=0,0761 ppм. Содержание элемента, где концентрация ниже предела

определения, обычно принимают как половину предела определения.

Результаты и обсуждение

Расчетные соотношения Ge/Si в валовых пробах диатомитов варьируются в широких пределах: для диатомитов Брусяна в интервале 1,25–14,87; для диатомитов Ирбит – 0,8–13,24 (табл. 1), подобный разброс связан со сложностью диагностики Ge и вкладом иных компонентов (в первую очередь, глины) в вариативность содержания германия.

В препаратах с отмытой биокластикой применение используемого подхода позволяет повысить качество и достоверность лабораторных данных – пиковые значения укладываются в неширокий числовой интервал (табл. 2; рис. 3).

Таблица 1. Соотношение германия и кремния в валовых образцах

Table 1. Germanium and silicon ratio in bulk samples

Шифр пробы Sample code	Si, ppm	Ge, ppm	Ge/Si x 10 ⁶	Шифр пробы Sample code	Si, ppm	Ge, ppm	Ge/Si x 10 ⁶
Обнажение Брусяна/Brusyana section				Ирбитское месторождение/Irbit deposit			
B-1	368566,4	6,1490	11,257191	I-1	365886,1	3,1371	8,573871
B-2	382912,1	2,2135	5,780722	I-2	360333,6	3,4321	9,524678
B-3	385836,3	4,4080	11,424610	I-3	360014,3	2,8895	8,026138
B-4	364583,3	1,1772	3,228822	I-4	352578,8	2,9654	8,410621
B-5	350372,5	0,4390	1,253090	I-5	358696,0	2,7221	7,588886
B-6	402880,8	1,6956	4,208645	I-6	346669,0	3,0249	8,725646
B-7	341909,9	1,0573	3,092329	I-7	358224,4	2,5046	6,991717
B-8	375151,9	1,0704	2,853377	I-8	355045,9	3,0704	8,647962
B-9	365359,0	1,3823	3,783296	I-9	352485,6	3,0189	8,564661
B-10	393773,3	1,2447	3,160970	I-10	354358,9	3,4414	9,711553
B-11	326392,3	1,1087	3,396939	I-11	349314,2	3,8322	10,97064
B-12	339734,2	4,9459	14,558105	I-12	354742,2	2,9129	8,211199
B-13	332996,1	5,6516	14,869897	I-13	349796,9	3,2759	9,365237
B-14	328410,1	3,3197	10,108457	I-14	353682,6	4,2708	12,07533
B-15	335073,2	3,6685	10,948269	I-15	359076,3	3,1197	8,688178
B-16	342188,9	2,6667	7,792938	I-16	351444,1	4,0428	11,50336
B-17	332054,4	2,2457	6,763034	I-17	351935,8	3,4634	9,840977
B-18	335577,2	2,0662	6,157006	I-18	355638,9	2,5091	7,05513
B-19	344766,3	2,5426	7,374950	I-19	352866,3	3,6583	10,3673
B-20	343379,8	1,7707	5,156582	I-20	352024,6	2,9645	8,421254
B-21	391666,8	4,3693	11,155612	I-21	348134,9	3,5480	10,19159
B-22	401518,1	3,8366	9,555293	I-22	350612,3	2,4096	6,872497
B-23	390641,6	2,4520	6,276954	I-23	341921,4	4,5284	13,24388
B-24	400987,3	2,1800	5,436575	I-24	349997,4	3,9127	11,17929
B-25	387321,2	4,7516	12,267970	I-25	352968,4	3,7899	10,73712
B-26	357328,1	6,7973	13,425555	I-26	347216,3	0,8136	2,343272
B-27	359513,2	1,7106	4,758227	I-27	346736,7	1,2031	3,469664
B-28	392219,0	5,977	13,199260	I-28	352518,9	0,9704	2,752744
				I-29	341584,9	1,0157	2,973567
				I-30	328429,7	0,0038*	0,115854
				I-31	342434,0	1,2845	3,751069
				I-32	346447,3	0,7811	2,254669
				I-33	349990,8	0,4420	1,263031
				I-34	347861,8	1,1639	3,345946
				I-35	356401,8	0,2867	0,804493
				I-36	354964,0	0,4928	1,388187
				I-37	356332,2	1,0455	2,934014
				I-38	351936,1	1,1855	3,368536
				I-39	357739,6	0,9102	2,54419
				I-40	339869,3	0,5458	1,605929

* – установленная концентрация Ge ниже ПО; значение принято как половина от ПО.

* – the established Ge concentration is lower than the limit of detection; the value is taken as half of limit of detection.

В морской воде Ge/Si ($\times 10^6$) составляет около 2,0; в современных диатомовых водорослях – чуть выше 2,0–2,2 [25]; соответственно превышения выше этого уровня можно рассматривать как обусловленные иной природой. Отличия в соотношениях Ge и Si в изученных образцах диатомитов и отмытой биокластики вполне очевидны и обусловлены различным содержанием глинистых минералов. Глинистые минералы в значительных количествах концентрируют редкие, редкоземельные и прочие элементы, включая Ge. Внедрение Ge в глинистые минералы рассматривается как ключевой фактор фракционирования Ge/Si в условиях выветривания [26]. В морских условиях основным концентратом германия принято считать глауконит [27, 28]. Глаукониты и иллит-сметкиты в диатомитах присутствуют в значительном количестве, и их количество в диатомитах разреза Брусяна больше, чем в диатомитах ирбитской свиты эоцена [29, 30]. Однако пиковые значения Ge/Si меньше, чем аналогичные для диатомитов Ирбитского месторождения. Общая индикаторная картина соответствует результатам, полученным при расчете ряда классических индикаторных параметров интенсивности выветривания CIA и CIW: 63–72 – для диатомитов разреза Брусяна и 88–92 – для ирбитских диатомитов [21, 31].

Соотношения Ge/Si в препаратах биокластики из палеоценовых (Брусяна) и эоценовых (Ирбитское месторождение) диатомитов отличаются практически

двукратно. Полученные значения стоит рассматривать как косвенное свидетельство, что интенсивность химического выветривания претерпевает на этом рубеже серьезные изменения.

Таблица 2. Соотношение германия и кремния в препаратах биокластики

Table 2. Germanium and silicon ratio in bioclastic samples

Шифр пробы Sample code	Si, ppm	Ge, ppm	Ge/Si $\times 10^6$
Ирбитское месторождение/Irbit deposit			
Ip-1	364093,3	1,1952	3,283
Ip-2	364756,0	1,2438	3,410
Ip-3	360322,7	1,3223	3,670
Ip-4	359095,3	1,2363	3,443
Ip-5	368405,3	1,3247	3,596
Ip-6	362814,7	1,2038	3,318
Ip-7	354064,7	1,2204	3,447
Обнажение Брусяна/Brusyana section			
Vp-1	368993,3	2,3070	6,252
Vp-2	368442,7	2,3093	6,268
Vp-3	359501,3	2,2806	6,344
Vp-4	364547,9	2,3013	6,313
Vp-5	344766,3	2,1596	6,264
Vp-6	382912,1	2,4043	6,279
Vp-7	361830,9	2,2947	6,342

Эпоха Epoch	Век Age	Свита Formation	События Events (Orasatkin, 2012)	Диатомовые Diatoms Benayonov, 2007; Oshirova et al., 2008; Alexandrova et al., 2012)	Объект Object	Ge/Si валовые образцы bulk samples		препараты биокластики siliceous bioclastic
Эоцен Eocene	Ипрский Ypresian	Ирбитская свита Irbit Formation	ЕЕСО	<i>Puxilla oligocaenica</i> var. <i>tenuis</i>				
				<i>Puxilla gracilis</i> - <i>Coscinodiscus decrescenoides</i>				
				<i>Coscinodiscus payeri</i>	Ирбит Irbit	0.80-13.24	3.28-3.67	
Палеоцен Paleocene	Танемский Thanetian	Серовская свита Serov Formation	РЕТМ	<i>Coscinodiscus uralensis</i> - <i>Hemiaulus proteus</i>				
				<i>Trinacria ventriculosa</i> - <i>Sheshukovia mirabilis</i>	Брусяна Brusyana	1.25-14.87	6.25-6.34	

Рис. 3. Соотношения Ge/Si в валовых образцах палеоценовых и эоценовых диатомитов и полученных из них препаратов биокластики

Fig. 3. Ge/Si ratios in bulk samples of Paleocene and Eocene diatomites and bioclastic preparations obtained from them

По полученным данным пока нет оснований утверждать о том, что более высокие содержания германия (например, в диатомитах разреза Брусяна) имеют гидротермальную природу. В первую очередь, микроскопические исследования, выполненные ранее [21], не устанавливают аутигенных минеральных ассоциаций очевидно гидротермального генезиса для

пород из этих местонахождений. Также стоит указать, что степень сохранности кремнескелетных форм в диатомитах разреза Брусяна выше, чем для пород Ирбитского месторождения. В условиях деятельности термальных флюидов биоморфная структура была бы подвержена существенной деструкции, что не подтверждается данными микроскопических исследова-

ний. Таким образом можно утверждать, что эволюция пород протекала в условиях определенной удаленности от очагов разгрузки гидротерм.

Формированию палеогеновой Западно-Сибирской провинции опал-кристобалитовых пород, как абсолютно справедливо отмечает [32], способствовала большая группа факторов, действие которых было прямым либо опосредованным и которые действовали совместно и одновременно. Главными факторами биогенного кремненакопления глобального действия считают космический, топографию, рельефное разнообразие планеты и проявления внутренней динамики Земли: тектонику плит, вулканизм и магматизм [31]. Огромное значение приобрел характер морской коммуникации между Арктическим океаном с океаном Тетис – Западносибирское море-пролив, которые субмеридионально пересекало Евразию и обеспечивало свободный обмен водных масс.

Весьма значимым являлся фактор климата, который на рубеже палеоцена/эоцена и в раннем–среднем эоцене был теплым и жарким и охарактеризован глобальными событиями палеоцен-эоценового термального максимума (РЕТМ, ~56 Ma) [7–9, 33, 34], ранне-эоценового климатического оптимума (ЕЕСО, ~53–51 Ma) и среднеэоценового климатического оптимума (МЕСО, ~40 Ma). Повышение температуры РЕТМ сопровождалось трансформацией систем океанической и атмосферной циркуляций, оказывая во многих регионах мира существенное влияние на условия и характер седиментации, геохимический и минеральный состав осадков [9, 35, 36], увеличение биопродуктивности неритической области моря [33, 34, 36], подкисление морской воды [37, 38], развитие аноксии [39]. Результаты исследований в Западной Сибири отмечают также инвазию тепловодной флоры и фауны в морские бассейны, где ранее фиксировалось их ограниченное распространение [9, 37, 40–42].

Кремнебионтным организмам для нормальной жизнедеятельности необходимо наличие в морской/океанской воде растворенного кремнезема в достаточной концентрации. К факторам, имевшим региональное значение, относятся географическое положение и форма Западносибирского бассейна, располагавшегося почти в центре Евразии и свободно соединявшегося на севере с Арктическим океаном, на юге – с северной окраиной океана Тетис (Туранское море) и на юго-западе – с Восточно-Европейским морем через устойчивую систему проливов. Западносибирский бассейн в течение раннего–среднего палеогена испытывал циклическую смену уровней высокого и низкого стояния вод в трансгрессивно-регрессивной ритмике, связанной с общепланетарными колебаниями уровня моря в раннем палеогене [32]. В бассейне существовала устойчивая система течений и противотечений, способствовавшая свободному обмену водных масс.

В глобальном биохимическом цикле кремнезема существенная роль обыкновенно принадлежит апвеллингу, общий вклад которого всегда остается велик. Вместе с тем известна критика модели апвеллинга в части объяснения причин наличия широких площадей

кремненакопления на значительном удалении от береговой линии [32, 43, 44]. Определенно важное значение для Западносибирского бассейна в палеогене имел фактор континентальной эрозии, химического выветривания пород и выноса речным стоком с суши в море растворенного кремнезема и других питательных биофильных элементов. Не вызывает сомнения, что основными областями сноса являлись Уральский, Сибирский, Алтайский и Казахстанский массивы суши [21, 43–47].

Интенсификация биогенного кремненакопления в палеогене Зауралья и Западной Сибири обусловлена сложным сочетанием глобальных и региональных условий и факторов, среди которых, исходя из имеющихся данных, не представляется корректным выделить одну первопричину, которой принадлежала ключевая роль в инициации процессов кремнистой седиментации. В Зауралье и Западной Сибири для того, чтобы произошло формирование значительной по толщине страты биокремнистых пород, поступление кремнекислоты должно было быть устойчивым на протяжении всего палеоцена и раннего эоцена. К таким причинам определено необходимо отнести гидрологические, обусловленные палеотечениями, апвеллингами и, вероятно, механизмами гравитационного вертикального перемешивания за счет плоскостной конвекции [48]. Влияние прочих факторов было не менее существенным, но, вероятно, было подвержено большей изменчивости в различные периоды времени. Так, например, полученные результаты демонстрируют, что вариативность значений германия, как уже отмечалось ранее, отражает нестабильность, неровность, волатильность его поступления в бассейн седиментации, а значит, и некий нестабильный характер факторов его поступления – континентального выветривания и, в существенно меньшей степени, гидротермализма.

Интенсивное химическое выветривание, усиление гидрологического цикла в период РЕТМ определило увеличение поставки растворенного кремнезема в морской бассейн при накоплении биокремнистых пород на территории современного Зауралья на рубеже палеоцена и эоцена. Кроме очевидных общепланетарных климатических факторов – процессов, обусловленных палеоцен-эоценовым термическим максимумом и сопряженным с ним меньшими по интенсивности термальными явлениями, на интенсификацию процессов химического выветривания существенным образом повлияли сугубо региональные условия – ослабление тектонических движений и пепеленизация суши на уральском складчатом обрамлении. Это, в свою очередь, обусловило дополнительный трансфер кремнистого вещества в форме истинных и коллоидных растворов в бассейн седиментации. Объем привноса кремнезема с суши, как можно судить, на протяжении относительно короткого периода времени стал существенно более заметен в общем балансе поставляемой в бассейн седиментации кремнекислоты. По этой же причине, т. е. из-за наличия дополнительного источника кремнекислоты, валовое содержание SiO_2 в палеоценовых

диатомитах несколько выше, чем в эоценовых [26]. В этот же момент дополнительный привнос кремнекислоты за счет процессов, инициированных РЕТМ, по всей видимости, в существенной мере уменьшился или завершился.

Заключение

В представленной работе впервые использованы содержания Ge и Si в осадочных образованиях в России для расшифровки и реконструкции процессов в древнем седиментационном бассейне. Работа кроме практических результатов имела целью методическое совершенствование выбранного подхода и его дальнейшего дополнения, т. к. диагностика Ge в осадочных породах и любые его использования для расчета геохимических индикаторов относятся к области высокопрецизионной геохимии и еще требует дальнейшей проработки.

Содержание Ge в исследованных диатомитах чрезвычайно вариативно – по этой причине представляется, что диагностика Ge/Si в валовых образцах не целесообразна, поскольку она не решает задачу спецификации и дифференциации источников привноса вещества для формирования породы, т. к. часть минеральных компонентов горной породы (в первую очередь, глинистые минералы) имеют аутигенный генезис, что отражает историю постседиментационных изменений породы.

На данном этапе индикатор Ge/Si не обеспечивает результатов, отличных по индикационному содержанию от классических параметров химического выветривания, но намного более трудоемко в исполнении. Результаты исследования препаратов по соотношению Ge к Si фиксируют несколько иную тенденцию, чем та, что определяется по данным CIA или CIW – значения Ge/Si указывают, что объемы химического

выветривания в палеоцене превышали таковые в раннеэоценовое время. Такие данные согласуются с полученными ранее сведениями о более высоком содержании кремнезема в палеоценовых диатомитах, которые текущие генетические модели четко не объясняют.

Полученные результаты являются предварительными, но фиксируют общую тенденцию к наращиванию на границе палеоцена–эоцена объема кремнезема, получаемого в результате эрозии и химического выветривания пород на прилегающей суше.

На основании проведенных исследований можно сделать ряд предположений и обобщений:

- место общей рамки в биогенном кремненакоплении принадлежало гидродинамическим причинам: свободному обмену водных масс и открытости морского Западно-Сибирского бассейна, системе устойчивых палеотечений, механизмам гравитационного вертикального перемешивания за счет плоскостной конвекции, апвеллингам; влияние других факторов, по всей видимости, было не менее значимым, но объемы поступления кремнезема от них были подвержены большей волатильности;
- РЕТМ в регионе не стал инициатором кардинальных трансформаций общего характера осадконакопления, однако дополнительный привнос кремния определил более высокое содержание кремнезема в палеоценовых диатомитах, в сравнении с эоценовыми.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-35-00034 «Соотношение Ge/Si в опал-кristобалитовых породах как инструмент расшифровки источников привноса кремнезема в палеоцен-эоценовый Западно-Сибирский бассейн».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кремнистые породы СССР / под ред. У.Г. Дистанова. – Казань: Татарское КИ, 1976. – 412 с.
2. Смирнов П.В. Предварительные результаты ревизии минерально-сырьевой базы опал-кristобалитовых пород в среднем Зауралье // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 4. – С. 28–37.
3. Types, features, and resource potential of Palaeocene–Eocene siliceous rock deposits of the West Siberian Province: a review / I.I. Nesterov, P.V. Smirnov, A.O. Konstantinov, H.-J. Gursky // International Geology Review. – 2020. DOI: 10.1080/00206814.2020.1719370
4. Akhmetiev M.A., Beniamovsky V.N. The Paleocene and Eocene in the Russian part of West Eurasia // Stratigraphy and Geological correlation. – 2006. – V. 14. – № 1. – P. 49–72.
5. Open and semi-closed Paleogene marine systems in Northeastern Peri-Tethys: stable and transitional biostratigraphic, paleogeographic and paleoclimatological aspects / M.A. Akhmetiev, N.I. Zaporozhets, V.N. Beniamovsky, G.N. Aleksandrova, A.I. Iakovleva, T.V. Oreshkina // Austrian Journal of Earth Sciences. – 2012. – V. 105. – № 1. – P. 50–67.
6. Смирнов П.В., Константинов А.О. Биогенное кремненакопление в Западно-Сибирском морском бассейне в палеоцене-эоцене: факторы и стадии // Литосфера. – 2017. – Т. 17. – № 4. – С. 26–47. DOI: 10.24930/1681-9004-2017-4-026-047
7. Thomas E., Shackleton N. J. The Paleocene–Eocene benthic foraminiferal extinction and stable isotope anomalies // Geological Society Special Publications. – 1996. – V. 101. – № 1. – P. 401–441. DOI: doi.org/10.1144/GSL.SP.1996.101.01.20
8. A transient rise in tropical sea surface temperature during the Paleocene–Eocene Thermal Maximum / J.C. Zachos, M.W. Wara, S. Bohaty, M.L. Delaney, M.R. Petrizzo, A. Brill, I. Premoli-Silva // Science. – 2003. – V. 302 (5650). – P. 1551–1554. DOI: 10.1126/science.1090110
9. Paleocene–Eocene warming and biotic response in the epicontinental West Siberian Sea / J. Frieling, A.I. Iakovleva, G.-J. Reichart, G.N. Aleksandrova, Z.N. Gnibidenko, S. Schouten, A. Sluijs // Geology. – 2014. – V. 42. – 9. – P. 767–770. URL: <https://doi.org/10.1130/G35724.1> (дата обращения 01.02.2020).
10. Казаринов В.П., Казанский Ю.П. Кремнистые породы // Выветривание и литогенез. – М.: Недра, 1969. – С. 384–400.
11. Диатомеи и диноцисты в интервале позднего палеоцена – раннего эоцена в биокремнистых фациях среднего Зауралья / Г.Н. Александрова, Т.В. Орешкина, А.И. Яковлева, Э.П. Радинова // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2012. – Т. 20. – № 4. – С. 68–94.
12. Bernstein L.R. Germanium geochemistry and mineralogy // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1985. – V. 49. – P. 2409–2422. DOI: doi.org/10.1016/0016-7037(85)90241-8
13. Pokrovski G.S., Schott J. Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350 degrees C: implications for the behavior of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1998. – № 62. – P. 1631–1642. DOI: 10.1016/s0016-7037(98)00081-7
14. Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments / V. Siebert, J. McManus, A. Bice, R. Poulson, W.M. Berelson // Earth and Planetary Science Letters. – 2006. – № 241. – P. 723–733. DOI: 10.1016/j.epsl.2005.11.010

15. Froelich P.N., Andreae M.O. The marine geochemistry of germanium: ekasilicon // *Science*. – 1981. – V. 13. – P. 205–207. DOI: 10.1126/science.213.4504.205
16. The geochemistry of inorganic germanium in natural waters / P.N. Froelich, G.A. Hambrick, M.O. Andreae, R.A. Mortlock, J.M. Edmond // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. – 1985. – V. 90. – P. 1133–1141. doi.org/10.1029/JC090iC01p01133
17. Silica and germanium in Pacific Ocean hydrothermal events and plumes / R.A. Mortlock, P.N. Froelich, R.A. Feely, G.J. Massoth, D.A. Butterfield, J.E. Lupton // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1983. – V. 119. – P. 365–378. DOI: doi.org/10.1016/0012-821X(93)90144-X
18. Mortlock R.A., Froelich P.N. Continental weathering of germanium – Ge/Si in the global river discharge. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1987. – V. 51. – P. 2075–2082. DOI: 10.1016/0016-7037(87)90257-2
19. Shemesh A., Mortlock R.A., Froelich P.N. Late Cenozoic Ge/Si record of marine biogenic opal: implications for variation of riverine fluxes to the ocean // *Paleoceanography*. – 1989. – V. 3. – P. 221–234. DOI: doi.org/10.1029/PA004i003p00221
20. Transfer of germanium to marine sediments: insights from its accumulation in radiolarites and authigenic capture under reducing conditions. Some examples through geological ages / N. Tribouillard, V. Bout-Roumazeilles, A. Riboulleau, F. Baudin, T. Danelian, L. Riquier // *Chemical Geology*. – 2011. – V. 282. – P. 120–130. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2011.01.015
21. Smirnov P.V., Konstantinov A.O., Gursky H.-J. Petrology and industrial application of main diatomite deposits in the Transuralian region (Russian Federation) // *Environmental Earth Sciences*. – 2017. – V. 76. – P. 682. DOI: doi.org/10.1007/s12665-017-7037-3
22. Ирбитские диатомиты как потенциальное сырье для синтеза растворимых силикатов / Л.Н. Назарова, Т.С. Гнусина, А.М. Губайдуллина, Е.Н. Филиппович // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – № 21. – С. 49–51.
23. Смирнов П.В. Результаты комплексных исследований вещественного состава диатомитов Ирбитского месторождения // *Известия Томского Политехнического Университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2016. – Т. 327. – № 6. – С. 93–104.
24. Модифицированные сорбенты на основе диатомитов / Нгуен Вьет Кьонг, П.С. Короткова, Э.Н. Ханмамедова, Л.С. Григорьева // *Вестник МГСУ*. – 2019. – Т. 14. – № 7. – С. 862–869. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.7.862-869
25. Germanium incorporation into sponge spicules: development of a proxy for reconstructing inorganic germanium and silicon concentrations in seawater / M.J. Ellwood, M. Kelly, W.A. Maher, P. de Deckker // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2006. – V. 243. – P. 749–759.
26. Tribouillard N. The Ge/Si ratio as a tool to recognize biogenic silica in chert // *Comptes Rendus Geoscience*. – 2013. – № 345. – P. 160–165. DOI: 10.1016/j.crte.2013.02.005
27. Kurtz A.C., Derry L.A., Chadwick O.A. Germanium-silicon fractionation in the weathering environment // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2002. – V. 66. – P. 1525–1537. DOI: 10.1016/j.gca.2009.11.027
28. Rouxel O., Galy A., Elderfield H. Germanium isotopic variations in igneous rocks and marine sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – V. 70. – P. 3387–3400. DOI: 10.1016/j.gca.2006.04.025
29. Смирнов П.В., Константинов А.О. Сравнительные исследования эоценовых и палеоценовых диатомитов Зауралья (на примере Камышловского месторождения и разреза Брусаяна) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2016. – Т. 327. – № 11. – С. 96–104.
30. Смирнов П.В., Константинов А.О. Диатомовые глины Шадринского месторождения (Курганская область) // *Георесурсы*. – 2016. – Т. 18. – № 3. – С. 240–244.
31. Variability in distribution of major and trace elements in Lower Eocene siliceous sections of Transuralian region (Russia) / P.V. Smirnov, A.O. Konstantinov, G.A. Batalin, V.I. Gareev // *Acta Geochimica*. – 2019. – V. 38. – № 2. – P. 262–276.
32. Амон Э.О. Факторы и условия накопления биогенных силицитов в палеоценовом бассейне Западной Сибири // *Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел геологический*. – 2018. – Т. 93. – № 4. – С. 51–67.
33. Kennett J.P., Stott L.D. Abrupt deep-sea warming, paleoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Paleocene // *Nature*. – 1991. – V. 353. – P. 225–229.
34. Stassen P., Thomas E., Speijer R.P. Paleocene–Eocene Thermal Maximum environmental change in the New Jersey Coastal Plain: Benthic foraminiferal biotic events // *Marine Micropaleontology*. – 2015. – V. 115. – P. 1–23. doi.org/10.1016/j.marmicro.2014.12.001
35. McInerney F.A., Wing S.L. The Paleocene-Eocene Thermal Maximum: A perturbation of carbon cycle, climate, and biosphere with implications for the future // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. – 2011. – V. 39. – № 1. – P. 489–516. DOI: doi.org/10.1146/annurev-earth-040610-133431
36. Environmental dynamics during the Paleocene–Eocene thermal maximum (PETM) in the northeastern Peri-Tethys revealed by high-resolution micropalaeontological and geochemical studies of a Caucasian key section / E. Shcherbinina, Y. Gavrillov, A. Iakovleva, B. Pokrovsky, O. Golovanova, G. Aleksandrova // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2016. – V. 456. – P. 60–81. DOI: doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.05.006
37. Rapid and sustained surface ocean acidification during the Paleocene–Eocene Thermal Maximum / D.E. Penman, B. Honisch, R.E. Zeebe, E. Thomas, J.C. Zachos // *Paleoceanography*. – 2014. – V. 29. – № 5. – P. 357–369. DOI: doi.org/10.1002/2014PA002621
38. Capturing the global signature of surface ocean acidification during the Paleocene–Eocene Thermal Maximum / T.L. Babila, D.E. Penman, B. Honisch, D.C. Kelly, T.J. Bralower, Y. Rosenthal, J.C. Zachos // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 2018. – V. 376. – 20170072. DOI: 10.1098/rsta.2017.0072.
39. Termination of global warmth at the Palaeocene/Eocene boundary through productivity feedback / S. Bains, R.D. Norris., R.M. Corfield, K.L. Faul // *Nature*. – 2000. – V. 407. – № 6801. – P. 171–174. DOI: doi.org/10.1038/35025035.
40. The spread of marine anoxia on the northern Tethys margin during the Paleocene–Eocene Thermal Maximum / A.J. Dickson, R.L. Rees-Owen, C. Marz, A.L. Coe, A.S. Cohen, R. Pancost, E. Shcherbinina // *Paleoceanography*. – 2014. – V. 29. – № 6. – P. 471–488. DOI: doi.org/10.1002/2014PA002629
41. Oreshkina T.V. Evidence of Late Paleocene–Early Eocene hyperthermal events in biosiliceous sediments of western Siberia and adjacent areas // *Austrian Journal of Earth Sciences*. – 2012. – V. 105. – P. 145–153.
42. Oreshkina T.V., Oberhänsli H. Diatom turnover in the Early Paleogene diatomite of the Sengiley section, middle Povolzhie, Russia: a response to the initial Eocene Thermal Maximum? // *Geological Society of America Special Papers*. – 2003. – V. 369. – P. 169–179. DOI: 10.1130/0-8137-2369-8.169
43. Цеховский Ю.Г. Седиментогенез и геодинамика в пограничную мел-палеогеновую эпоху пенепленизации континентов. Сообщение 1. Центральная и восточная Евразия // *Литосфера*. – 2015. – № 1. – С. 5–23.
44. Цеховский Ю.Г. Седиментогенез и геодинамика в пограничную мел-палеогеновую эпоху пенепленизации континентов. Сообщение 2. платформы и подвижные пояса // *Литосфера*. – 2015. – № 2. – С. 5–16.
45. Шацкий С.Б. Основные вопросы стратиграфии и палеогеографии палеогена Сибири // *Палеоген и неоген Сибири*. – Новосибирск: Наука, 1978. – С. 3–32.
46. Цеховский Ю.Г. Участие вулканизма и гидротерм в платформенном осадконакоплении пограничной мел-палеогеновой эпохи деструктивного тектогенеза в Центральной Евразии. Статья 1. Палеогеография, продукты вулканизма и гидротермальной деятельности // *Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел геологический*. – 2017. – Т. 92. – № 4. – С. 34–48.
47. Цеховский Ю.Г. Участие вулканизма и гидротерм в платформенном осадконакоплении пограничной мел-палеогеновой эпохи деструктивного тектогенеза в Центральной Евразии. Статья 2. особенности платформенного осадконакопления // *Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел геологический*. – 2017. – Т. 92. – № 6. – С. 3–13.
48. Безруков Ю.Ф. Океанология. Часть I. Физические явления и процессы в океане. – Симферополь: Таврический нац. ун-т им. В.И. Вернадского, 2006. – 159 с.

Поступила 12.03.2020 г.

Информация об авторах

Смирнов П.В., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Тюменского индустриального университета; научный сотрудник Института геологии и палеонтологии технического университета Клаусталь.

Баталин Г.А., научный сотрудник Казанского федерального университета.

Гареев Б.И., научный сотрудник Казанского федерального университета.

Трифонов А.А., научный сотрудник Казанского федерального университета.

UDC 552.52; 552.08; 553.611

Ge-Si RATIO FOR ASSESSING THE CHEMICAL WEATHERING INTENSITY AT THE PALEOCENE-EOCENE BOUNDARY IN ANCIENT TRANSURALIAN BASIN

Pavel V. Smirnov^{1,2},
geolog.08@mail.ru

Georgii A. Batalin³,
g@batalin.com

Bulat I. Gareev³,
bulat@gareev.net

Artem A. Trifonov³,
ar3tyrt5y@gmail.com

¹ Tyumen Industrial University,
38, Volodarsky street, Tyumen, 625000, Russia.

² Technische Universität Clausthal,
Adolph-Roemer-Strasse, 2A, Clausthal-Zellerfeld, 38678, Germany.

³ Kazan Federal University,
4/5, Kremlevskaya street, Kazan, 420008, Russia.

Relevance. Diatomites and their transitional differences formed in the Paleocene–Eocene marine basin are one of the most widespread in the near-surface occurrence of sedimentary rocks in the vast territory of the Trans-Urals. At the same time, with regard to the genetic aspects of such rocks, the discussion on the fundamental sources of silica for formation remains still relevant. An urgent task is to analyze the role of each of two factors in the origin of rocks – continental weathering and upwelling activities. The ratio of Ge to Si can potentially be considered as a tool for deciphering the source of silica in biogenic siliceous rocks, since germanium is delivered to the rock by incorporation into biogenic opal; Ge introduction into the rock from other sources during the diagenesis is not significant, which makes the results indicatively valuable.

The main aim is estimation of the chemical weathering intensity at the boundary of the Paleocene and Eocene in the Trans-Urals based on the study of the ratio of Ge and Si in diatomites of different ages.

The methods: field studies, X-ray fluorescence analysis, inductively coupled plasma mass spectrometry, scanning electron microscopy.

The results. The paper contains the first results of estimation of chemical weathering intensity at the boundary of the Paleocene and Eocene in the Trans-Urals by analyzing the ratios of germanium and silicon in bulk diatomite samples and bioclastic preparations, where clay material was removed. The Ge/Si ratios in bioclastic preparations from the Paleocene (Brusyana section) and Eocene (Irbit deposit) differ almost twofold. The obtained values should be considered as mark that the intensity of chemical weathering undergoes serious changes at this boundary: intensive chemical weathering, strengthening of the hydrological cycle during the PETM period determined an increase in the supply of dissolved silica to the marine basin during the accumulation of biosiliceous rocks in the territory of modern Trans-Urals. The weakening of tectonic movements and land penneplenisation within the East Ural contributed to the weathering intensification. This provided an additional transfer of siliceous matter in the form of true and colloidal solutions to the sedimentation basin for the biosiliceous rocks accumulation. The amount of silica influx from land over a relatively short period of time became more noticeable in the overall balance of silica supplied to the sedimentation basin. For the same reason, i. e. the presence of an additional source of silicic acid, the gross SiO₂ content in the Paleocene diatomites is slightly higher than in the Eocene.

Key words:

Diatomite, Paleocene, Eocene, Trans-Urals, Western Siberia, PETM, germanium, silicon.

The reported study was funded by the RFBR according to the research project entitled «Ge/Si ratio in opal-cristobalite rocks as a tool for diagnosing the sources of silica's influx the Paleocene–Eocene sedimentation basin of Western Siberia» (Project No. 18-35-00034).

REFERENCES

1. *Kremnistye porody SSSR* [Siliceous rocks of the USSR]. Ed. by U.G. Distanov. Kazan, Tatar Publ., 1976. 412 p.
2. Smirnov P.V. Preliminary results of revision of mineral-raw material base of opal-cristobalite rocks in Middle Trans-Urals. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 4, pp. 28–37. In Rus.
3. Nesterov I.I., Smirnov P.V., Konstantinov A.O., Gursky H-J. Types, features, and resource potential of Palaeocene–Eocene siliceous rock deposits of the West Siberian Province: a review. *International Geology Review*, 2020. DOI: 10.1080/00206814.2020.1719370
4. Akhmetiev M.A., Beniamovsky V.N. The Paleocene and Eocene in the Russian part of West Eurasia. *Stratigraphy and Geological correlation*, 2006, vol. 14, no. 1, pp. 49–72.
5. Akhmetiev M.A., Zaporozhets N.I., Beniamovsky V.N., Aleksandrova G.N., Iakovleva A.I., Oreshkina T.V. Open and semi-closed Paleogene marine systems in Northeastern Peri-Tethys: stable and transitional biostratigraphic, paleogeographic and paleoclimatological aspects. *Austrian Journal of Earth Sciences*, 2012, vol. 105, no. 1, pp. 50–67.
6. Smirnov P.V., Konstantinov A.O. Biogenic siliceous accumulation in Early Paleogene marine basins of Western Siberia. *Litosfera*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 26–47. In Rus. DOI: 10.24930/1681-9004-2017-4-026-047

7. Thomas E., Shackleton N. J. The Paleocene–Eocene benthic foraminiferal extinction and stable isotope anomalies. *Geological Society Special Publications*, 1996, vol. 101, no. 1, pp. 401–441. DOI: doi.org/10.1144/GSL.SP.1996.101.01.20
8. Zachos J.C., Wara M.W., Bohaty S., Delaney M.L., Petrizzo M.R., Brill A., Premoli-Silva I. A transient rise in tropical sea surface temperature during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Science*, 2003, vol. 302, no. 5650, pp. 1551–1554. DOI: 10.1126/science.1090110
9. Frieling J., Iakovleva A.I., Reichart G.-J., Aleksandrova G.N., Gnibidenko Z.N., Schouten S., Sluijs A. Paleocene–Eocene warming and biotic response in the epicontinental West Siberian Sea. *Geology*, 2014, vol. 42, no. 9, pp. 767–770. DOI: doi.org/10.1130/G35724.1
10. Kazarinov V.P., Kazanskii Yu.P. *Kremnistye porody. Vyvetrивanie i litogenez* [Siliceous rocks. Weathering and Lithogenesis]. Moscow, Nedra Publ., 1969. 456 p.
11. 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.
12. Bernstein L.R. Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, vol. 49, pp. 2409–2422. DOI: doi.org/10.1016/0016-7037(85)90241-8
13. Pokrovskii G.S., Schott J. Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350 degrees C: implications for the behavior of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, no. 62, pp. 1631–1642. DOI: 10.1016/s0016-7037(98)00081-7
14. Siebert V., McManus J., Bice A., Poulson R., Berelson W.M. Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, no. 241, pp. 723–733. DOI: 10.1016/j.epsl.2005.11.010
15. Froelich P.N., Andreae M.O. The marine geochemistry of germanium: ekasilicon. *Science*, 1981, vol. 13, pp. 205–207. DOI: 10.1126/science.213.4504.205
16. Froelich N., Hambrick G.A., Andreae M.O., Mortlock R.A., Edmond J.M. The geochemistry of inorganic germanium in natural waters. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1985, vol. 90, pp. 1133–1141. DOI: doi.org/10.1029/JC090iC01p01133
17. Mortlock R.A., Froelich P.N., Feely R.A., Massoth G.J., Butterfield D.A., Lupton J.E. Silica and germanium in Pacific Ocean hydrothermal events and plumes. *Earth and Planetary Science Letters*, 1983, vol. 119, pp. 365–378. DOI: doi.org/10.1016/0012-821X(93)90144-X
18. Mortlock R.A., Froelich P.N. Continental weathering of germanium – Ge/Si in the global river discharge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, vol. 51, pp. 2075–2082. DOI: 10.1016/0016-7037(87)90257-2
19. Shemesh A., Mortlock R.A., Froelich P.N. Late Cenozoic Ge/Si record of marine biogenic opal: implications for variation of riverine fluxes to the ocean. *Paleoceanography*, 1989, vol. 3, pp. 221–234. DOI: doi.org/10.1029/PA004i003p00221
20. Tribouillard N., Bout-Roumazelles V., Riboulleau A., Baudin F., Danelian T., Riquier L. Transfer of germanium to marine sediments: insights from its accumulation in radiolarites and authigenic capture under reducing conditions. Some examples through geological ages. *Chemical Geology*, 2011, vol. 282, pp. 120–130. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2011.01.015
21. Smirnov P.V., Konstantinov A.O., Gursky H.-J. Petrology and industrial application of main diatomite deposits in the Transaural region (Russian Federation). *Environmental Earth Sciences*, 2017, vol. 76, pp. 682. DOI: doi.org/10.1007/s12665-017-7037-3
22. Ellwood M.J., Kelly M., Maher W.A., De Deckker P. Germanium incorporation into sponge spicules: development of a proxy for reconstructing inorganic germanium and silicon concentrations in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, vol. 243, pp. 749–759.
23. Nazharova L.N., Gnusina T.S., Gubaydullina A.M., Filippovich E.N. Irbitisk diatomite as a potential raw material for synthesis of soluble silicates. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, no. 21, pp. 49–51. In Rus.
24. Smirnov P.V. Results of comprehensive studies of diatomite material composition from Irbit deposit. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 6, pp. 93–104. In Rus.
25. Nguyen Viet Cong, Korotkova P.S., Khanmamedova E.N., Grigoryeva L.S. Modified sorbents based on diatomites. *Vestnik MGSU*, 2019, vol. 14, no. 7, pp. 862–869. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.7.862-869 In Rus.
26. Tribouillard N. The Ge/Si ratio as a tool to recognize biogenic silica in chert. *Comptes Rendus Geoscience*, 2013, no. 345, pp. 160–165. DOI: 10.1016/j.crte.2013.02.005
27. Kurtz A.C., Derry L.A., Chadwick O.A. Germanium-silicon fractionation in the weathering environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, vol. 66, pp. 1525–1537. DOI: 10.1016/j.gca.2009.11.027
28. Rouxel O., Galy A., Elderfield H. Germanium isotopic variations in igneous rocks and marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, vol. 70, pp. 3387–3400. DOI: 10.1016/j.gca.2006.04.025
29. Smirnov P.V., Konstantinov A.O. Comparative studies of Eocene and Paleocene diatomite from Trans-Urals (on the example of Kamyshev deposit and section Brusyana). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 11, pp. 96–104. In Rus.
30. Smirnov P.V., Konstantinov A.O. Diatomaceous Clay of Shadrinsky deposit (Kurgan Region). *Georesources*, 2016, vol. 18, no. 3, pp. 240–244. DOI: 10.18599/grs.18.3.16 In Rus.
31. Smirnov P.V., Konstantinov A.O., Batalin G.A., Gareev B.I. Variability in distribution of major and trace elements in Lower Eocene siliceous sections of Transaural region (Russia). *Acta Geochimica*, vol. 38, no. 2, pp. 262–276.
32. Amon E.O. Faktory i usloviya nakopleniya biogennykh silitsitov v paleogenovom bassejne Zapadnoy Sibiri [Factors and conditions for the accumulation of biogenic silicites in the Paleogene Basin of Western Siberia]. *Bulletin of Moscow Society of Naturalists. Geological series*, 2018, vol. 93, no. 4, pp. 51–67.
33. Kennett J.P., Stott L.D. Abrupt deep-sea warming, paleoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Paleocene. *Nature*, 1991, vol. 353, pp. 225–229.
34. Stassen P., Thomas E., Speijer R.P. Paleocene–Eocene Thermal Maximum environmental change in the New Jersey Coastal Plain: Benthic foraminiferal biotic events. *Marine Micropaleontology*, 2015, vol. 115, pp. 1–23. DOI: doi.org/10.1016/j.marmicro.2014.12.001
35. McInerney F. A., Wing S.L. The Paleocene–Eocene Thermal Maximum: a perturbation of carbon cycle, climate, and biosphere with implications for the future. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2011, vol. 39, no. 1, pp. 489–516. DOI: doi.org/10.1146/annurev-earth-040610-133431
36. Shcherbinina E., Gavrilov Y., Iakovleva A., Pokrovsky B., Golovanova O., Aleksandrova, G. Environmental dynamics during the Paleocene-Eocene thermal maximum (PETM) in the northeastern Peri-Tethys revealed by high-resolution micropaleontological and geochemical studies of a Caucasian key section. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2016, vol. 456, pp. 60–81. DOI: doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.05.006
37. Penman D. E., Honisch B., Zeebe R.E., Thomas E., Zachos J.C. Rapid and sustained surface ocean acidification during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Paleoceanography*, 2014, vol. 29, no. 5, pp. 357–369. DOI: doi.org/10.1002/2014PA002621
38. Babila T.L., Penman D.E., Honisch B., Kelly D.C., Bralower T.J., Rosenthal Y., Zachos J.C. Capturing the global signature of surface ocean acidification during the Paleocene–Eocene Thermal Maximum. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2018, vol. 376. 20170072. DOI: 10.1098/rsta.2017.0072.
39. Bains S., Norris R.D., Corfield R.M., Faul K.L. Termination of global warmth at the Paleocene/Eocene boundary through productivity feedback. *Nature*, 2000, vol. 407, no. 6801, pp. 171–174. DOI: doi.org/10.1038/35025035.
40. Dickson A.J., Rees-Owen R.L., Marz C., Coe A.L., Cohen A.S., Pancost R., Shcherbinina E. The spread of marine anoxia on the northern Tethys margin during the Paleocene–Eocene Thermal Maximum. *Paleoceanography*, 2014, vol. 29, no. 6, pp. 471–488. DOI: doi.org/10.1002/2014PA002629
41. Oreshkina T.V. Evidence of Late Paleocene–Early Eocene hyperthermal events in biosiliceous sediments of western Siberia

- and adjacent areas. *Austrian Journal of Earth Sciences*, 2012, vol. 105, pp. 145–153.
42. Oreshkina T.V., Oberhänsli H. Diatom turnover in the Early Paleogene diatomite of the Sengiley section, middle Povolzhie, Russia: a response to the initial Eocene Thermal Maximum? *Geological Society of America Special Papers*, 2003, vol. 369, pp. 169–179. DOI: 10.1130/0-8137-2369-8.169
 43. Tsekhovsky Yu.G. Sedimentogenesis and geodynamics in the Cretaceous–Paleogene boundary at the epoch of continental peneplanation. Article 1. Central and Eastern Eurasia. *Litosfera*, 2015, no.1, pp. 5–23. In Rus.
 44. Tsekhovsky Yu.G. Sedimentogenesis and geodynamics in the Cretaceous–Paleogene boundary at the epoch of continental peneplanation. Article 2. Platforms and mobile belts. *Litosfera*, 2015, no. 2, pp. 5–16. In Rus.
 45. Shatskii S.B. Osnovnye voprosy stratigrafii i paleogeografii paleogena Sibiri [The main issues of stratigraphy and paleogeography of the Paleogene of Siberia]. *Paleogen i neogen Sibiri*. Novosibirsk, Nauka Publ., 1978. pp. 3–32.
 46. Tsekhovsky Yu.G. The participation of volcanism and hydrothermal in platform sedimentation of the boundary Cretaceous–Paleogene era of destructive tectogenesis in Central Eurasia. Article 1. Paleogeography, products of volcanism and hydrothermal activity. *Bulletin of Moscow Society of Naturalists. Geological series*, 2017, vol. 92, no. 4, pp. 34–48. In Rus.
 47. Tsekhovsky Yu.G. The participation of volcanism and hydrothermal in platform sedimentation of the boundary Cretaceous–Paleogene era of destructive tectogenesis in Central Eurasia. Article 2. features of platform sedimentation. *Bulletin of Moscow Society of Naturalists. Geological series*, 2017, vol. 92, no. 6, pp. 3–13. In Rus.
 48. Bezrukov Y.F. *Okeanologiya. Chast I. Fizicheskie yavleniya i protsessy v okeane* [Oceanology P. I. Physical phenomena and processes in the ocean]. Simferopol, Taurian National University named after V.I. Vernadsky, 2006. 159 p.

Received: 12 March 2020.

Information about the authors

Pavel V. Smirnov, Cand. Sc., scientific researcher, Tyumen Industrial University; scientific researcher, Technische Universität Clausthal.

Georgii A. Batalin, scientific researcher, Kazan Federal University.

Bulat I. Gareev, scientific researcher, Kazan Federal University.

Artem A. Trifonov, scientific researcher, Kazan Federal University.

УДК 532.542:536.242

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТУРБУЛЕНТНОГО ПОТОКА ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ В ТРУБОПРОВОДАХ С СЕКЦИЕЙ ПЕРЕМЕННОГО ПО ДЛИНЕ ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ КОНФУЗОРНО-ДИФFUЗОРНОГО ТИПА

Харламов Сергей Николаевич¹,
kharsn@mail.ru

Фатьянов Дмитрий Сергеевич¹,
dsf5@tpu.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность работы вызвана необходимостью: понимания механизмов перестройки гидро-динамических, тепловых и диффузионных процессов, сопровождающих течение углеводородных вязких сред; уяснения характера их взаимодействия в ограниченных внутренних областях под действием комплексных эффектов, сопровождающих течение в сложных трубопроводах; выработки эффективных решений по оптимальному управлению транспорту природного сырья и повышения надежности функционирования энерго-напряженных узлов трубопроводов.

Объектом исследования являются пристеночные потоки капельных и газообразных углеводородных сред в конструктивных элементах внутренних систем, часто встречаемых в инженерных приложениях, в частности, нефтегазовой, химико-технологической и тепло-энергетической отраслях промышленности. Такие элементы представляют собой участки коротких или протяженных трубопроводов с криволинейной поверхностью стенки в форме, подобной соединительным узлам или секциям переменного по длине поперечного сечения конфузорно-диффузорного типа. Причем течения в них осложнены эффектами влияния кривизны линий тока, пространственной деформацией, изменениями динамической структуры и давления.

Цель: уяснение неопределенностей, особенностей и закономерностей течений, а также возможности применения современных моделей турбулентности к прогнозу процессов в трубопроводах с секциями конфузорно-диффузорного типа; детальное исследование изменений «тонкой» структуры сложного сдвигового течения; выдача рекомендаций в практику расчета пристеночных потоков в указанных гидро-динамических конфигурациях и интенсивных режимах работы оборудования.

Методы: теоретические и практические методы математического моделирования и численного исследования пространственных турбулентных течений, особенностей изменений их пульсационной структуры по схемам (моделям) с большим числом уравнений – RANS-модели турбулентности, включающие опорную динамическую двух-параметрическую базу. Выбор последней зависит от представлений: с какой степенью она способна воспроизвести статистические корреляции либо параметры интенсивности течения, локальные свойства (интегральный масштаб, кинетическую энергию, скорость ее диссипации и т. д.) вихря; учитывает ли неоднородный и анизотропный характер изменений структуры потока из-за деформационных эффектов, возбуждаемых переменным давлением и градиентами рейнольдсовых напряжений.

Результаты. Проанализированы особенности турбулентных течений углеводородных вязких сред в трубопроводах, включающих соединительные элементы конфузорно-диффузорного типа. Изучены возможности популярных в расчетах сложных сдвиговых течений вязких сред в трубопроводах с криволинейной границей стенки многопараметрические статистические модели турбулентности второго порядка, реализуемые в высоко- и низко-рейнольдсовых версиях. Обнаружено, что лучшее описание интенсивности течений и размеров рециркуляционных зон в трубопроводах дают $k\text{-}k\omega/kL$ - и RSM- kL -модели, как более консервативные и устойчивые к возмущениям, идущим со стенок трубопровода. Поэтому включение их в опорную базу для RSM-модели вполне целесообразно. Расчетами выявлено существование второй зоны отрывного течения. Показано, что наибольшие изменения турбулентной кинетической энергии турбулентности, нормальных компонент тензора напряжений Рейнольдса локализованы в зоне взаимодействия сдвигового слоя с возвратным и проточным оторвавшимся течением, а генерация – вблизи точки отрыва. Соответствие расчетов структуры подобных течений данным других авторов позволяет утверждать, что понимание процессов, прогноз интенсивности динамических нагрузок в локальных зонах присоединения потока к стенкам по представленным моделям не приведет к аварийности функционирования оборудования и обеспечит оптимальное управление транспортировкой сырья по трубопроводам.

Ключевые слова:

Математическое и численное моделирование, турбулентность, гидродинамика, пристеночное течение, трубопровод, конфузорно-диффузорные соединения.

Введение

Повышение работоспособности трубопроводных систем связано с необходимостью детального мониторинга состояния оборудования, обеспечивающего транспорт продуктов на участках, осложненных влиянием климатических условий, рельефа местности, геометрией узлов и сочленений трубопроводов в форме участков с внезапным и/или последовательным расширением/сужением, поворотом, Т-образным со-

единением, скачком площади поперечного сечения. При интенсивной прокачке природного сырья такое напорное оборудование испытывает большие динамические и тепловые нагрузки. Поэтому обеспечение безаварийного режима эксплуатации, долговечности и надежности трубопроводных систем требует постоянного мониторинга процессов, сопровождающих течение сред и устройств их управления. В указанных ситуациях экспериментальные исследования измене-

ний структуры внутренних потоков крайне осложнены и затруднены отсутствием надежного оборудования, реагирующего на спектр возмущений в рабочей среде. Поэтому вопросы математического моделирования явлений и процессов переноса в сложных трубопроводах весьма *актуальны* с практической и фундаментальной точек зрения. Такие исследования позволяют проникнуть в суть механизмов и явлений, сопровождающих изменения «тонкой» структуры и интегральных параметров турбулентного потока – сопротивления трения, интенсивность, длину и форму областей рециркуляционных движений. Поведение указанных переменных при сложном сдвиговом течении в трубопроводах с конфузorno-диффузорными участками, ответвлениями имеет важное техническое значение. Их корректный прогноз ценен для поддержания оптимального режима функционирования оборудования и в большой мере обусловлен выбором соответствующей модели турбулентности. Хорошо известно [1–10], что во внутренних турбулентных течениях в трубопроводах с соединениями и Т-ответвлениями, отличающимися переменной в местах соединения и по длине формой поперечного сечения, наряду с эффектами отрыва/присоединения возникают процессы, интенсифицирующие механизмы прямого и обратного перехода (реламинаризации). Они отличаются нетривиальным изменением компонент полного тензора напряжений Рейнольдса. Как сами по себе, так и в условиях отрыва такие устойчивые и переходные течения еще слабо изучены. Искривление поверхности трубопровода на диффузорно-конфузорных участках, торможение и ускорение потока в его пристеночной области сопровождается возникновением вторичных течений, и это затрудняет их исследование в рамках простых схем. Кроме того, механизмы возникновения таких движений связаны с возбуждаемым давлением и сложным пространственным распределением компонент тензора напряжений Рейнольдса, в частности, его нормальных составляющих. Эти обстоятельства формируют ряд требований к выбору моделей турбулентности для расчета подобных течений. Опыт показывает [1–4, 11–13], что адаптация стандартных моделей к расчету рассматриваемой гидродинамической конфигурации требует кропотливой работы по выяснению их способности прогнозировать изменения в неоднородной анизотропной структуре турбулентности. В частности, исследования гидродинамики и теплообмена в трубопроводах с конфузornoй областью при реламинаризации (в диапазоне изменений критерия ускорения

Кэйса – $K_c = \frac{\nu}{\bar{U}^2} \frac{d\bar{U}}{dx}$ ($K_c = (1...20) \cdot 10^{-6}$), детально исследованные в [1–4, 13], показали несовершенство отдельных моделей турбулентности, включающих понятие изотропной молярной вязкости, температуропроводности. Установлено, что более гибкими в анализе механизмов перестройки гидродинамических и тепловых процессов по длине трубопровода и изменения характера их взаимосвязи под действием ускорения/торможения, меняющихся по пространству

градиента давления, компонент вектора осредненной скорости, кинетической энергии пульсационного потока, интегрального масштаба энергосодержащих вихрей и т. д., выступают двухпараметрические модели типа (kL) – Г.С. Глушко [11], $(k\omega)$ – Ф. Менгера, Д. Уилкокса [12]. Это позволяет считать их надежной опорной базой для замыканий уравнений многопараметрических моделей турбулентности второго порядка с транспортными уравнениями для одноточечных корреляций пульсаций компонент вектора скорости – полного тензора напряжений Рейнольдса (Reynolds Stresses Model (RSM)-модели). Однако, для подтверждения, что усовершенствованная версия RSM-модели с той или иной опорной базой будет корректна в численном моделировании рассматриваемых течений, необходимы надежные и детальные измерения распределений всего спектра параметров осредненного и пульсационного потока в области входа. Исследования сложных внутренних течений показывают [1–4, 13], что без этих данных на участках $x/D < 5-8$ расчеты переоценивают пристеночный уровень пульсаций нормальных компонент тензора напряжений Рейнольдса на 10–15 %, что приводит к завышенному уровню кинетической энергии турбулентности, а в неизотермических течениях – к завышенным значениям компонент удельного вектора турбулентного теплового потока. Такая ситуация с влиянием предыстории на структуру турбулентности значительно усложняет задачу расчета процессов в трубах с криволинейной границей и переходами вихревой природы по схемам с большим числом уравнений. Поэтому привлечение к анализу процессов сравнительно простых моделей будет способствовать решению проблем моделирования течений углеводородных капельных и газообразных химически однородных и неоднородных вязких гомогенных и гетерогенных сред в сложных трубопроводах.

Более того, при выборе модели турбулентности необходимо учитывать ее способность реагировать на мелкомасштабные процессы в узких пристеночных зонах. Такое внимание к вопросам эволюции микро-структуры турбулентности в сложных сдвиговых течениях диктуется контекстом проблем тепломассопереноса при течении углеводородных (УВ) смесей в трубопроводах. Представления о мелкомасштабной турбулентности целесообразно формировать по заключениям низкорейнольдсовых версий моделей, естественным образом учитывающих изменение локальных свойств вихря, в частности, интегральным масштабом энергосодержащих вихрей (L), ответственных за обменные процессы [1]. В этом смысле обращение к схемам замыканий определяющих уравнений математической модели гидродинамики во внутренних системах (трубах, каналах) с транспортными уравнениями для кинетической энергии турбулентности (k), интегрального масштаба (L), предложенных российскими учеными Г.С. Глушко, О.Ф. Васильевым [11], и распространенных на широкий класс потоков, осложненных нестационарностью, неизотермичностью, действием массовых сил, химических реакций, фазовых переходов, а также их рас-

четом вплоть до стенки, включая ламинарный под- слой и буферную зону, представляется *перспектив- ным* [1].

Другим важным с *фундаментальной точки зрения* вопросом анализа процессов переноса в мелко- масштабной структуре пристеночного течения в трубо- проводах (ТП) и обращения к дифференциальному уравнению второго порядка для интегрального мас- штаба турбулентности, как двухточечной простран- ственно-временной корреляции между пульсациями компонент вектора скорости в двух разных точках пространства, являются проблемы выявления мелко- масштабных квазиупорядоченных структур на фоне стохастической составляющей турбулентности. Представление о турбулентности по поведению когер- ентных структур [14] как крупномасштабных упоря- доченных образований и определение закономерно- стей в мелкокомасштабных вихрях ставит вопрос о со- отношении порядка и хаоса в сложном сдвиговом потоке [15–17].

Другими словами, использование kL -модели поз- воляет наряду с макроскопическим бесструктурным описанием привлекать идеи микроописания турбу- лентности как движения молей (вихрей), совершаю- щих в потоке совокупные поступательно- вращательные движения. В такой трактовке турбу- лентные вихри предполагается анализировать как вращающиеся цилиндры, а изменения микрострук- туры определять механизмами транспорта кинетиче- ской энергии турбулентности, в частности, ее дисси- пацией, которая распределена в потоке случайно, не- однородно и сосредоточена в зонах, примыкающих к минимальным размерам вихревого течения [1, 14–17] – колмогоровским вихрям радиуса $\eta = \left(\frac{v^3}{\varepsilon}\right)^{0,25}$. Размер

зоны диссипативных процессов можно определить по величине диссипативного микромасштаба турбулент- ности Тэйлора (λ), порядок которой определен связью: $\eta < \lambda < L$, здесь L – интегральный макроскопический масштаб турбулентности (размер системы, в которой происходит течение). Так как в макроскопическом подходе описания турбулентности диссипация энер- гии сосредоточена в основном в достаточно малых изолированных областях, то предполагается, что име- ет место плотная упаковка диссипативных ячеек с проявлением порядка в микроструктуре.

При формулировке положений к моделированию процессов в сложном ТП отметим некоторые особен- ности течений с эффектами отрыва/присоединения потока к стенкам. Их расчет представляет серьезную проблему, поскольку вызывает значительные изменения инте- гральных параметров. Необходимы эффективные мето- ды расчета, методики оценок динамических нагрузок, обусловленных отрывом/присоединением в случае со- членений конфузorno-диффузornoго типа. Соответ- ствующие экспериментальные исследования отмеча- ют, что в диффузornoй зоне поток с низкоскоростной стороны сдвигового слоя является сильно турбулент- ным. Непосредственно перед точкой присоединения сдвиговой слой резко искривляется, и часть потока

уходит в рециркуляционную область под влиянием положительного градиента давления. Обнаружено, что в зоне присоединения проявляются стабилизиру- ющие течение эффекты от: положительного градиен- та давления, кривизны линий тока и демпфирующего действия стенки, которые вызывают затухание нор- мального и касательного напряжений Рейнольдса в зоне присоединения. Поэтому течение в периферий- ной рециркуляционной зоне часто неустойчиво. Все это говорит о специфике течений в узлах расширения, а важнейшими параметрами процесса, формирующи- ми длину присоединения, являются [18–22]: толщина отрывающегося пограничного слоя; турбулентность в ядре отрывающегося потока; градиент давления и относительная ширина канала. Поэтому анализ би- блиографических данных [23–25] приводит к отдель- ным замечаниям, характеризующим течения с отры- вом.

1. Все еще недостаточно материала для теста чис- ленных методов, особенностей процессов переноса из-за противоречивости положений и оценок результатов. Прогноз зон отрыва/присоединения требует дополнительного системного подхода и численных разработок.
2. Актуальны данные о природе крупномасштабных структур в зоне отрыва и присоединения.
3. В секциях расширения (например, течения за уступом) может отсутствовать традиционная об- ласть логарифмического закона стенки.
4. В течениях реализуется высоковязкой режим, в котором влияние турбулентных касательных напряжений мало по сравнению с влиянием моле- кулярных касательных напряжений, а пристеноч- ные процессы сопровождаются анизотропными эффектами.
5. Турбулентность в пристеночной части не генери- руется. Ее структура определяется характери- стиками крупных вихрей, развивающихся над при- стеночной областью и демпфирующим влиянием стенки. Течение в пристеночной области имеет ряд сходных с ламинарным течением черт, но не является ламинарным.

Таким образом, отмеченные особенности по дета- лизации исследований структуры турбулентности, процессов и механизмов переноса в сложном сдвиго- вом потоке в трубопроводах с криволинейной грани- цей поверхности стенки *преследует цель*: 1) уяснить неопределенности, особенности, закономерности те- чений, а также возможности применения современ- ных моделей турбулентности к прогнозу процессов в трубопроводах с секциями конфузorno- диффузornoго типа; 2) детально исследовать измене- ния «тонкой» структуры сложного сдвигового те- чения; 3) дать разработчикам моделей обоснование к выбору направлений дальнейших исследований в отношении типа аппроксимаций, которые следует использовать для замыканий моделей и совершен- ствования имеющихся методик прогноза процессов в указанных гидродинамических конфигурациях и ре- жимах работы оборудования.

Физико-математическая постановка задачи

Предполагается, что трубопровод имеет сложную границу поверхности стенки, вследствие сопряжения предвключенной зоны ($X=x/h < L_x$) постоянного поперечного сечения с соединительными переходными элементами размера L_x , геометрия которых напоминает узлы расширения/сужения конфузorno-диффузорного типа с тем отличием, что верхняя граница расчетной области (рис. 1) может быть как осевой линией (при анализе процессов в трубопроводах с плоской и цилиндрической симметрией), так и верхней стенкой. В области выхода ($X \geq L_x$) ТП сохраняет форму своего поперечного сечения постоянной. Указанная особенность изменения образующей криволинейной стенки ТП связана с потребностью изучения закономерностей течений природного сырья в сложных ТП, а также накопления и уточнения теоретических сведений и экспериментальных данных о деталях гидродинамики и тепломассопереноса при течениях УВ вязких капельных и газообразных смесей во внутренних системах (в произвольных по форме поперечного сечения и режимам течений сред трубах, каналах, трубопроводах), которая создана сотрудниками Международной Научно-Образовательной Лаборатории (МНОЛ) «Нефтегазовая гидродинамика и тепломассообмен» при Инженерной школе Природных ресурсов НИ ТПУ. С учетом сказанного, принимается, что расчетная область ТП имеет форму, соответствующую заданию следующих параметров (рис. 1), где h – высота уступа; L_x, L_y – соответственно характерные продольный и поперечный размеры участка соединения. Движение углеводородных слабосжимаемых капельных и умеренно сжимаемых газообразных сред в трубопроводе считается установившимся, существенно дозвуковым (с числами Маха – $M < 0,3$), изотермическим, при отсутствии действия внешних сил и отвечает высоким значениям интенсивности турбулентности в области входа (степень турбулентности – $Tu \sim 1 \dots 10 \%$).

Инженерам-механикам хорошо известны проблемы получения экспериментальной информации об изменениях структуры течения УВ сред по ТП в режимах запуска/останова оборудования, сопровождающихся высокими нагрузками и нередко вызывающих аварийные ситуации. Управление и прогноз таких ситуаций требует, чтобы моделирование учитывало детали изменений спектра параметров, характеризующих турбулентность. Поскольку это невозможно для широких условий функционирования ТП, часто используется опосредованный подход, опирающийся на идеи подобия, аналогий процессов, сопровождающих сложное течение, учет их в исследовании конкретной тепло- и гидродинамической конфигурации. С целью обобщения/уточнения имеющихся данных о течениях УВ сред в ТП с переходниками сложной формы [1–4, 13] в настоящей работе исследуются возможности отдельных моделей турбулентности и деталей расчета течений УВ сред в указанном ТП. При отсутствии экспериментальной информации полезными для валидации моделей и верификации ре-

зультатов расчетов будут данные других исследований на аналогичной геометрии, например [24, 25], описывающих пристеночные процессы в криволинейных каналах по DNS/LES-подходам. Резюмируя сказанное выше, отметим, что моделирование течения осуществляется в условиях, характерных для транспорта природного сырья в ТП при выводе оборудования на оптимальную мощность в следующем диапазоне изменений чисел Рейнольдса – $Re = (2,4 \dots 15) 10^3$.

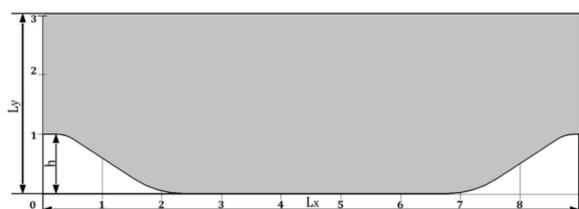


Рис. 1. Геометрия участка трубопровода с конфузorno-диффузорной зоной

Fig. 1. Geometry of pipeline section at confuser-diffuser zone

Основные уравнения и соображения относительно модели турбулентности

Система уравнений, определяющих течение однофазных химически инертных вязких сред, включает уравнения законов сохранения: массы (неразрывности), импульса (полные уравнения Навье–Стокса, осредненные по Рейнольдсу), и имеет вид, который ниже для простоты записи выполнен в тензорной форме [1, 14, 26]:

$$\frac{\partial \rho U_j}{\partial x_j} = 0; \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho U_i U_j) = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \frac{\partial U_i}{\partial x_j} - \rho u_i' u_j' \right) + V_i. \quad (2)$$

В записи уравнений (1), (2) предполагается, что все величины осредненные, черта над квадратичными членами пульсирующих величин означает осреднение по Рейнольдсу, $V_i = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial U_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial U_l}{\partial x_l} \right) \right]$ – дополнительные к $\text{div}(\mu \text{grad } \bar{U})$ вязкие члены.

Как отмечалось выше, развитие течения в криволинейном канале в значительной степени зависит от природы и интенсивности взаимодействия пристеночных сдвиговых слоев. В таких потоках из-за присутствия областей отрыва/присоединения, рециркуляционных зон, обратных переходов следует ожидать нетривиальных эффектов в изменении локальных свойств турбулентных вихрей, сильной деформации «тонкой» структуры и роста турбулентной диффузии в напряжениях. Известно [18–23, 26], что в зоне присоединения диссипация кинетической энергии турбулентности уравнивается не механизмами генерации, а за счет диффузии в непосредственной окрестности стенки в области взаимодействия сдвиговых слоев. Данные особенности механизмов переноса в

сложном потоке диктуют требования к их моделированию на основе модели турбулентности и получению детальных количественных оценок характеристик осредненного течения и турбулентности в низкорейнольдсовой зоне узла соединения криволинейного канала.

С учетом сказанного, для замыкания осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье–Стокса привлекались: однопараметрическая модель турбулентности П. Спаларта-С. Аллмареса (SA) [27], разработанная для применения в аэрокосмической отрасли и точного расчета характеристик течения вблизи стенки; двухпараметрическая $k\varepsilon$ -модель турбулентности (Т. Ши, [28]) с пристеночной функцией Ф. Менстера [29], созданная для обхода отдельных недостатков $k\varepsilon$ -модели и расширения границ ее применения на низкорейнольдсовые области; двухпараметрическая базовая $k\omega$ -модель (Ф. Менстер, [30]); двухпараметрическая kL -модель (Г.С. Глушко, [11]), трехпараметрическая $k-k_1\omega$ -модель (Д. Валтерс, [31]), учитывающая некоторые эффекты ламинарно-турбулентного перехода; четырехпараметрическая с эффектами перехода (SST) модель (Ф. Менстера, [32]), являющаяся одной из последних модификаций модели переноса сдвиговых напряжений (SST) и учитывающая явления, возникающие при ламинарно-турбулентном переходе; модель переноса компонент полного тензора Рейнольдсовых напряжений (RSM-kL) [1, 33]. В расчетах использовалась разностная сетка из четырехугольных элементов с количеством ячеек порядка 50000. Среднее значение параметра u^+ колеблется около 0,5, максимальное его значение не превышает 1, что вполне достаточно для описания пристеночных явлений в представленных режимах функционирования ТП.

Заметим, что большинство инженерных моделей RANS-метода, популярных в приложениях (например, двухпараметрические динамические kL -, $k\omega$ -, $k\varepsilon$ -, $k\tau$ -модели), требуют согласования с данными экспериментальных исследований. В сложных течениях с неоднородной анизотропной структурой замыкания определяющих уравнений (1)–(3) целесообразно выполнять по RSM-моделям для компонент полного тензора напряжений Рейнольдса, которые незамкнуты и используют при формулировке своих неизвестных соотношения, включающие различные локальные параметры вихря. Такой путь моделирования имеет свои преимущества/недостатки (например, [1–4, 11–16]). В нашем случае для получения заключений о преимуществе того или иного подхода, возможностей RANS-метода и его моделей, а также из-за отсутствия детальных экспериментов об изменении структуры потока полезно воспользоваться данными DNS-подхода (например, [25]), а для моделирования напряжений привести оригинальную и редко используемую в практике прикладных исследований низкорейнольдсовую версию RSM-kL-модели турбулентности. Детали ее формулировки подробно изложены, например, в [1]. И для простоты изложения ниже приведена ее тензорная форма [1, 14, 26]:

$$U_k \frac{\partial \overline{u'_i u'_j}}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k} \left[v \frac{\partial \overline{u'_i u'_j}}{\partial x_k} \right] + \frac{\partial}{\partial x_k} \left\{ c_s' f_\mu \frac{L}{\sqrt{k}} \left[\overline{u'_i u'_i} \frac{\partial \overline{u'_j u'_k}}{\partial x_i} + \overline{u'_j u'_j} \frac{\partial \overline{u'_k u'_i}}{\partial x_i} + \overline{u'_k u'_k} \frac{\partial \overline{u'_i u'_j}}{\partial x_i} \right] \right\} + \left\{ - \left[\overline{u'_i u'_k} \frac{\partial U_j}{\partial x_k} + \overline{u'_j u'_k} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} \right] \right\} + R_{ij} - \varepsilon_{ij}; \quad (3)$$

$$U_k \frac{\partial k}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(v \frac{\partial k}{\partial x_j} + c_{sk} f_\mu \overline{u'_i u'_j} \frac{L}{\sqrt{k}} \frac{\partial k}{\partial x_i} \right) + \left\{ - \overline{u'_i u'_k} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} \right\} - \tilde{c}_D \frac{k^{1.5}}{L}; \quad (4)$$

$$U_k \frac{\partial L}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(v \frac{\partial L}{\partial x_j} + c_{sL} f_\mu \overline{u'_i u'_j} \frac{L}{\sqrt{k}} \frac{\partial L}{\partial x_i} \right) + P_L + c_{Lj} c_{2L} k^{0.5} \left(1 - \frac{L^2}{x_n^2} \right). \quad (5)$$

Система включает транспортные уравнения для компонент тензора напряжений Рейнольдса (3), опорную базу из уравнений для кинетической энергии турбулентности (4), интегрального масштаба энерго-содержащих вихрей (5).

Краевые условия и метод решения

Выше отмечалось, что при расчетах развивающихся сложных турбулентных течений с выраженной пространственной деформацией и взаимодействия со стенкой ТП возникают серьезные проблемы, связанные с выбором начальных условий для «тонких» параметров во входном сечении. Особенно это касается задания согласованных распределений параметров: k , L , ω , ε , τ , $\overline{u'_i u'_j}$, $i, j = 1, 3$. Попытки задавать этот спектр параметров по эксперименту проблематичны. Поэтому при исследовании практических случаев течений вязких сред приходится рассматривать более общую задачу – транспорт сырья с однородными распределениями, что способно вносить заметные погрешности в прогноз турбулентной структуры пристеночного течения, в частности, большого максимума кинетической энергии турбулентности, нормальных компонент тензора напряжений Рейнольдса на весьма протяженном продольном участке ТП [1]. При отсутствии необходимого экспериментального материала при построении численного решения задачи мы будем ориентироваться на указанную математическую технологию.

Для численного интегрирования эллиптических уравнений (2)–(5), соответствующих рассматриваемой конфигурации течения, требуется задать граничные условия на всех граничных поверхностях расчетной области. Принимается, что на границе вверх по потоку ($X=0$ – входе) имеем равномерные профили всех зависимых осредненных и пульсационных величин, в то же время на границе, расположенной вниз

по потоку ($X=L_x$ – выход), градиенты зависимых величин полагались равными нулю. Так как эти условия не могут в точности соответствовать рабочим условиям функционирования трубопровода при транспорте УВ среды конкретного состава, учитывается, что положение входа и выхода принимается таким, чтобы наложенные на параметры граничные условия оказывали по возможности малое влияние на течение в интересующей области посредством варьирования в расчетах значениями интенсивности и масштаба турбулентности. Для всех твердых границ криволинейной стенки ($r=R$ – ТП с соединением) условия отсутствия движения для осредненных и пульсационных параметров: $U = \overline{u'_j} = 0$; $k=L=w=\varepsilon=\tau=0$. На центральной линии: случай ТП с осевой симметрией – ($r=0$) – условия симметрии для всех величин, выражающиеся в равенстве нулю радиальных (поперечных) производных от искомым величин, кроме касательных компонент тензора напряжений Рейнольдса – $\overline{u'v'}$, $\overline{v'w'}$, $\overline{u'w'}$, непосредственно обращающихся в нуль; случай ТП с твердой стенкой – ($Y=y/h=L_y$) – условия прилипания потока (сквозной расчет от стенки до стенки). Последний вариант – более актуален, т. к. составляет данные обобщений имеющихся результатов исследований сложных внутренних течений в МНОЛ.

Численное решение транспортных уравнений (2)–(5) строится с использованием метода контрольного объема, базирующегося на известном полунейном методе для связанных давлением уравнений (SIMPLE), предложенным С. Патанкармом [34]. Детали метода и алгоритм расчета подробно изложенные в [1], включают этапы, связанные с: построением сетки в расчетной области участка криволинейного канала; дискретизацией дифференциальных уравнений, сводящей их к своему конечно-разностному аналогу по схеме со степенным законом и противопотоковой разностной схеме – системе линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) с искомыми величинами в узловых точках расчетной сеточной области, т. е. в центрах контрольного объема. Причем при получении разностных аналогов для осевой и радиальной компоненты вектора скорости используются смещенные сетки. Полученные дискретные аналоги рассчитываются методом переменных направлений, который использует на каждом своем осевом и радиальном шаге ($\Delta x, \Delta y$) метод прогонки для решения СЛАУ с трехдиагональной матрицей коэффициентов. При итерационном процессе для ускорения или замедления изменений искомой величины привлекаются методы верхней или нижней релаксации, эффект от которых проявляется в усилении коэффициента при центральном расчетном узле. Опыт применения такой технологии показывает, что для ускорения сходимости расчета поля скорости осредненного движения коэффициент релаксации имеет значения порядка – 0,2...0,3, пульсационного (переменные модели турбулентности) – 0,6...0,8.

Результаты и их обсуждение

Разработка расчетного метода для оценки динамических нагрузок в рассматриваемом узле соединения

на интуитивном уровне их физического моделирования предполагает, что процессы, обусловленные отрывом/присоединением потока на диффузорном участке и ускорением при прохождении конфузурной секции, допускают удовлетворительное согласие с эффектами частных случаев течений в трубопроводах с коэффициентом поджатия/расширения и последующим развитием в зоне постоянного поперечного сечения. Подробный анализ результатов моделирования тепловой и динамической структуры, интегральных параметров гидродинамики и теплообмена, эффектов обратного перехода в указанных конфигурациях, ранее выполненный в [1–4, 13], позволяет утверждать, что при значениях критерия Кэйса $Kc < Kc_{кр}$ рассматриваемые в данной работе двухпараметрические kL -, $k\omega$ -модели турбулентности вполне уместны, надежны и могут составлять опорные базы для RSM-моделей при прогнозе критических режимов анизотропных течений в ТП с реламинаризацией ($Kc \sim Kc_{кр}$).

Более того, с целью обоснования надежности результатов моделирования течений в ТП с соединениями конфузурно-диффузорного типа в настоящей работе также выполнены количественные сравнения расчетов поля скорости потока и коэффициента трения на криволинейной стенке с результатами, полученными с использованием прямого численного моделирования (DNS) [25]. Заметим также, что канал с подобной геометрией, рассматривался в [24], где также отмечалось, что при использовании моделей турбулентности RANS-метода граница возвратного течения оказывалась значительно дальше, чем в эксперименте. Это демонстрирует недостатки полуэмпирического подхода, актуализирует исследования по предложению надежных схем замыкания определяющих уравнений и корректного прогноза эффектов в ТП с рециркуляционными потоками. Отдельные результаты, представленные на рис. 2–7, позволяют проникнуть в суть этих вопросов.

Картины изменений поля безразмерной осевой компоненты вектора скорости, нормированной на среднюю по поперечному сечению скорость во входной зоне ТП при турбулентном течении слабо сжимаемого газа в условиях численного эксперимента по DNS-методу, выполненному в [25], а также данных расчета настоящей работы с привлечением различных моделей RANS-метода, иллюстрирует рис. 2. На рисунке видны детали изменений структуры и точность ее прогноза моделями (серии картин Б–Ж) в сравнении с «эталонным» течением при $Re=2800$ (рис. 2, А [25]). Для визуализации границ зоны формирования возвратного течения и локальной области точки присоединения потока (X_r) по [19, 25] приведена общая линия – $X=X_r$.

Предварительная работа по адаптации моделей к расчетам сложных сдвиговых течений в ТП с конфузурной секцией показало, что результаты расчета динамической структуры весьма подобны для kL - и $k\omega$ -моделей, использующих схожий принцип моделирования многомасштабности вихрей переменными L , $k\omega$. Это позволяет надеяться, что их использование

в качестве опорных баз в RSM-моделях при прогнозе сложных течений адекватно и удовлетворительно. Можно заметить, что модели SA [27], базовая $k\omega$ [30] и с эффектами перехода (transitional SST) [32] (рис. 2, Г–Е, соответственно), сдвигают точку присоединения течения намного дальше – до области начала сужения канала. Картина течения в отрывной зоне, рассчитанная $k\epsilon$ [28], $kL/k-k_1\omega$ [1,11,31] и RSM- kL -моделями [1] (рис. 2, Б, В и Ж, соответственно), оказывается близка к длине присоединения по DNS-методу.

Так, результаты расчетов по RSM- kL -модели (рис. 2, Ж) показывают, что в потоках с пространственной деформацией турбулентное поле в пристеночной зоне находится под влиянием взаимодействующих развивающихся сдвиговых слоев прямооточного и возвратного течений и сильно чувствительно к изменениям, вызываемым положительным градиентом давления в радиальном направлении от стенки. Особенности изменения поля скорости следует связывать с анизотропией вихревой вязкости, которая не является скалярной величиной (рис. 2, Б–Е), и ролью диффузионных процессов в переносе им-

пульса. Также из структуры течения в конфузурной части соединения отчетливо видно, что ускорение потока приводит к уменьшению толщины вязкого подслоя и интенсификации перемешивания за счет механизмов турбулентной диффузии и перераспределения энергии из области ядра к стенке. Расчеты изменений интегрального масштаба турбулентности показывают, что в пристеночной конфузурной части он развивается интенсивнее и имеет значительно большие значения, чем в случае развивающегося турбулентного пограничного слоя при обтекании плоской поверхности. Поэтому логарифмический закон распределения скорости, связанный с длиной пути смешения вблизи стенки, непригоден в форме, используемой при обтекании поверхности, и целесообразны исследования по модификации этого закона. Также предварительный анализ показывает, что и универсальная переменная закона стенки требует модификации на учет влияния эффекта кривизны подобно идеям [35], что может стать предметом будущих исследований эволюции «тонкой» структуры в сложном течении.

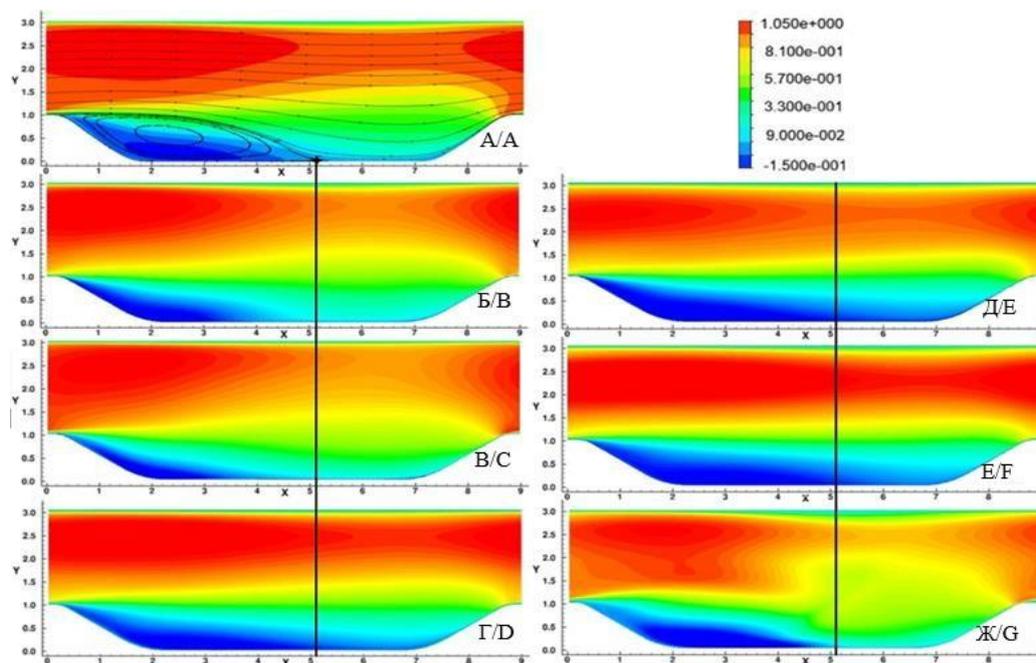


Рис. 2. Распределение поля безразмерной продольной компоненты вектора скорости, нормированной на среднюю скорость течения в сечении $x=0$. Данные расчета: А) DNS [25], Б) $k\epsilon$ [28], В) $kL/k-k_1\omega$ [1, 11, 31], Г) SA [27], Д) базовая $k\omega$ [30], Е) transitional SST [32], Ж) RSM- kL [1]

Fig. 2. Field distribution of the dimensionless longitudinal component of the velocity vector, normalized by the average flow velocity at section $x=0$. Calculation data: А) DNS [25], Б) $k\epsilon$ [28], С) $kL/k-k_1\omega$ [1, 11, 31], Д) SA [27], Е) based $k\omega$ [30], Ф) transitional SST [32], Г) RSM- kL [1]

На рис. 3 представлены распределения коэффициента сопротивления трения C_f по длине криволинейной стенки ТП. Выше отмечалось, что в классе двух параметрических отобранных моделей более успешна в сравнении с результатами DNS [25] группа $kL/k-k_1\omega$ моделей, т. к. с ее помощью точнее предсказано расположение границы зоны отрыва, а также наличие дополнительной отрывной области на участке $X \in [6,75, 7,5]$. Поэтому и дальнейший анализ

особенностей, закономерностей рассматриваемых течений связан с параметрами данных моделей как отдельно, так и в качестве опорной базы к RSM-модели тензора напряжений Рейнольдса. В частности, данные рис. 3 показывают, что за исключением $k\epsilon$ -модели прогноз интегральных параметров другими моделями неплохо согласуется с опытом. На этот эффект мы указывали, анализируя динамику пристеночных течений при небольших параметрах

ускорения и загромождения потока. Также отмечали, что интенсификация изменений пульсационных параметров при увеличении кривизны поверхности стенки, режима течения, анизотропии турбулентности сопровождается потерей точности и проблематичностью их использования в расчетах реальных течений углеводородных сред с неізотермичностью, переменностью изменений теплофизических свойств, массовых сил, компонентного состава смеси и т. д. В указанных режимных параметрах более гибким

инструментом выступает *RSM-kL*-модель напряжений. Отметим, что прогноз сопротивления в рециркуляционной области (рис. 3, $X \in [2,5, 4,5]$) говорит о более интенсивных возвратных процессах у стенки. Это подтверждает потребность коррекции низкорейнольдсовых формулировок ее членов, таких как корреляция пульсаций давления – скорость деформации, диссипации и турбулентной диффузии в течениях со слабой и умеренной анизотропией.

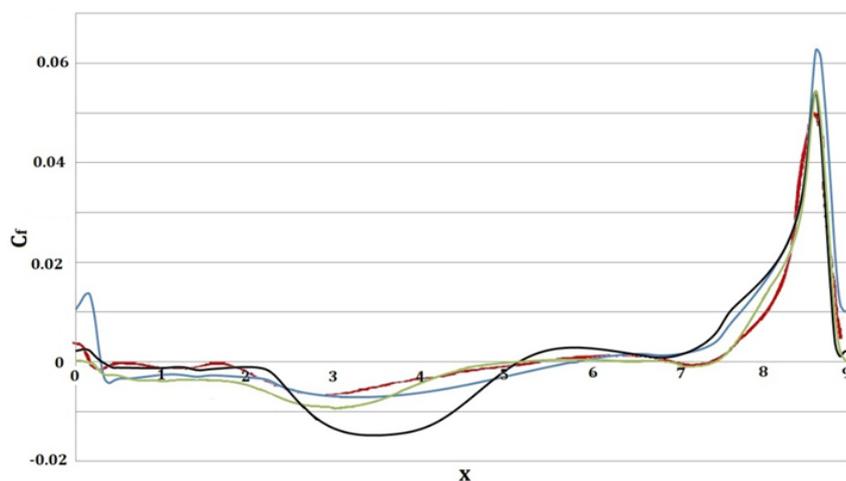


Рис. 3. Распределение коэффициента сопротивления трения C_f по длине ($X=x/h$) криволинейной стенки ТП. Расчеты отвечают течению в условиях численного эксперимента по DNS-методу при $Re=2800$ [25] с коэффициентом загромождения $h=R/3$. R – радиус узла соединения; расчеты – линии: красная – DNS [25]; синяя – $k\epsilon$ -модель; зеленая – $kL/k-k_\omega$ -модель; черная – *RSM-kL*-модель

Fig. 3. Distribution of friction resistance coefficient C_f along the length ($X=x/h$) of the curved wall of the PL. Calculations respond under conditions of numerical experiment on DNS-method at $Re=2800$ [25] with blocking up coefficient, $h=R/3$. R – connection knot radius; calculations are lines: red – DNS [25], blue – $k\epsilon$ -model, green – $kL/k-k_\omega$ -model; black – *RSM*-model

Рис. 4–7 иллюстрируют картины изменений локальных свойств турбулентного течения по *RSM-kL*-модели. В частности, на рис. 4 представлены распределения турбулентной кинетической энергии по каналу (А), ее механизмов (генерации (Б) – второй член в правой части (4) и диссипации (В) – третий член в правой части (4)). Стоит заметить, что данные механизмы наиболее важны в характеристике процессов локальной равновесности турбулентности в условиях развивающихся течений во внутренних системах постоянного поперечного сечения. Однако распределение производства, показанное на рис. 4, Б, подчеркивает нетривиальность механизмов изменения k при течениях в сложном трубопроводе. Из расчетов следует, что при отрывных процессах в пристеночной зоне диссипация ($O(\text{Dissipation}) \sim 10^{-4-5}$) уравнивается диффузией, а не порождением ($O(\text{Generation}) \sim 10^0$).

Из расчетов рис. 4 видно, что максимальный уровень k локализован в окрестности взаимодействия сдвиговых слоев оторвавшегося течения и возвратных рециркуляционных движений максимальной интенсивности. Взаимодействия повышенных значений поля напряжений Рейнольдса с градиентами осредненного потока в срывной зоне соединения ТП демонстрируют рост механизма порождения в общем энер-

гетическом балансе изменений турбулентной кинетической энергии (рис. 4, Б). Особенности этого процесса сопровождается и подтверждает картина распределения диссипативного механизма изменения k (рис. 4, В). Видно, что диссипация вихревого потока определенно организована. И это может служить полезной информацией при исследовании вопросов организации порядка в мелкомасштабной структуре турбулентности. Так, из рис. 4, В, а также из данных распределений величины интегрального масштаба турбулентности (L), его связи с диссипативным микромасштабом турбулентности Тэйлора (λ) в этой области следует, что диссипируемая мощность на макроуровне равномерно и монотонно распределена по пространству. Можно видеть, что и на малых масштабах (в пределах масштаба λ , как характерной длины диссипации на макроуровне турбулентности) наблюдаются аналогичные процессы равномерного размывания диссипируемой энергии турбулентности. Поэтому есть основания утверждать, что в хаотической случайной среде, каковой является турбулентное течение в ТП с криволинейной поверхностью, порядок проявляется в большом и малом. Порядок в большом проявляется в квазиупорядоченном расположении колмогоровских вихрей (структурность в

случайной среде). Порядок в малом подразумевает упорядоченное течение в локальной окрестности колмогоровского вихря. Другими словами, вопрос о трактовке диссипативного микромасштаба диссипации Тэйлора λ – это вопрос уровня описания структу-

ры турбулизованной среды. Подразумевается [17], что на макроуровне λ это эффективная длина диссипации турбулентной кинетической энергии, а на микроуровне – длина гидродинамического влияния процессов от колмогоровского вихря.

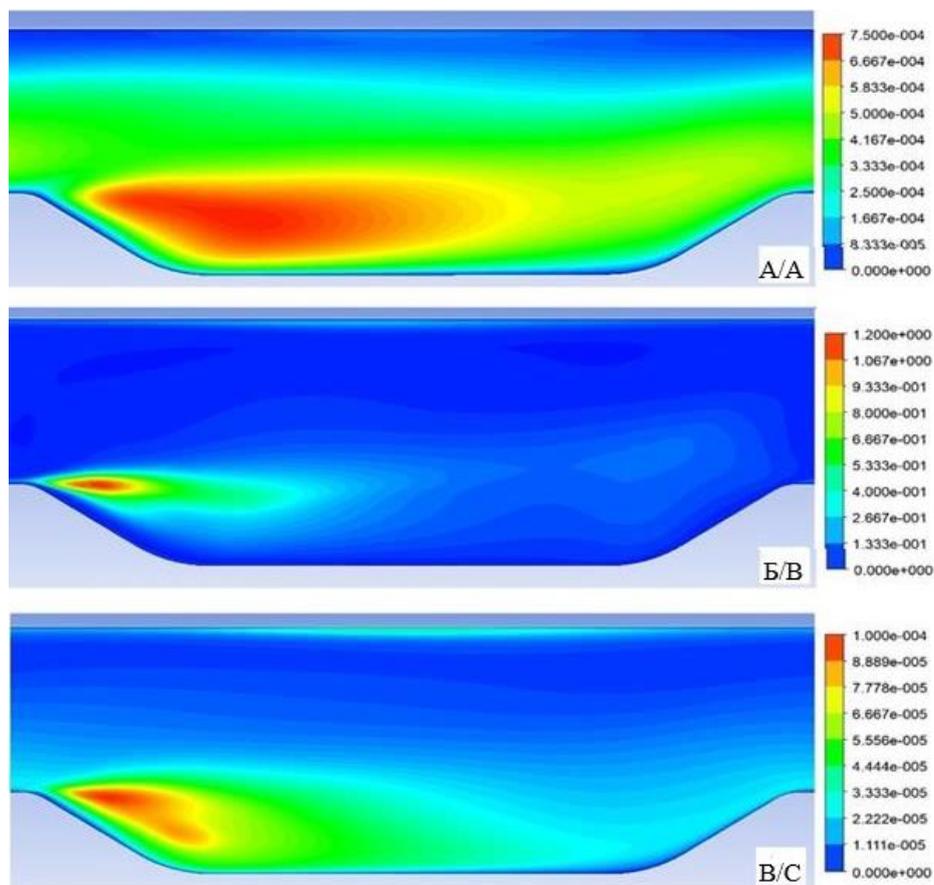


Рис. 4. Картины изменений абсолютных значений кинетической энергии пульсационного течения и ее отдельных механизмов переноса осредненным и пульсационным потоком в области участка соединения ТП: А) поле кинетической энергии турбулентности; Б) поле значений механизма ее генерации (второй член в (4)); В) поле диссипативных процессов кинетической энергии турбулентности (третий член в (4)). Расчеты выполнены при $Re=3600$ на форме ТП, представленной на рис. 2

Fig. 4. Patterns of changes of absolute values of kinetic energy of pulsating flow and its some transfer mechanisms by averaged and pulsating flow in the area of PL connected section: A) the field of turbulent kinetic energy; B) the field of values of its generation mechanism (second term, (4)); C) the field of dissipative processes of turbulent kinetic energy (third term, (4)). Calculations are performed at $Re=3600$ on the PL form shown in Fig. 2

На рис. 5 представлены картины особенностей, сопровождающих радиальные изменения абсолютных значений отдельных компонент тензора напряжений Рейнольдса (в частности, его нормальных компонент $\overline{u'^2}$ – А, Б, В – картины; $\overline{v'^2}$ – Г, Д, Е – картины, доминирующих в отрывном потоке) в некоторых выделенных по пространству продольных сечениях ($X=0,1,2,4,8$) указанной выше конфигурации ТП (рис. 2) при различных значениях Re (2800, 5600, 11200) при течении газообразного УВ вязкого изотермического потока.

По данным рис. 5 можно указать на некоторые особенности и закономерности турбулентности при обтекании стенок ТП. Так, при отрыве потока видно, что в слое смешения на границе взаимодействия с

рециркуляционной областью наблюдается рост значений нормальных напряжений (сечения $X \in [0,2]$), а дальнейшее развитие потока приводит к обратному эффекту. Этот факт характерен и для течения в ТП с осевой симметрией. На верхней границе течение не имеет особенностей и демонстрирует наличие экстремума в буферной части пограничного слоя. Далее, по мере интенсификации течения (увеличения числа Рейнольдса), следует рост абсолютных значений реинольдсовых напряжений, уменьшается толщина пристеночного слоя на верхней стенке, а также увеличивается относительный вклад как продольных ($\overline{u'^2}$), так и поперечных ($\overline{v'^2}$) напряжений Рейнольдса в области отрыва течения (сечения $X=0, X=1$) в общую картину их распределения по потоку.

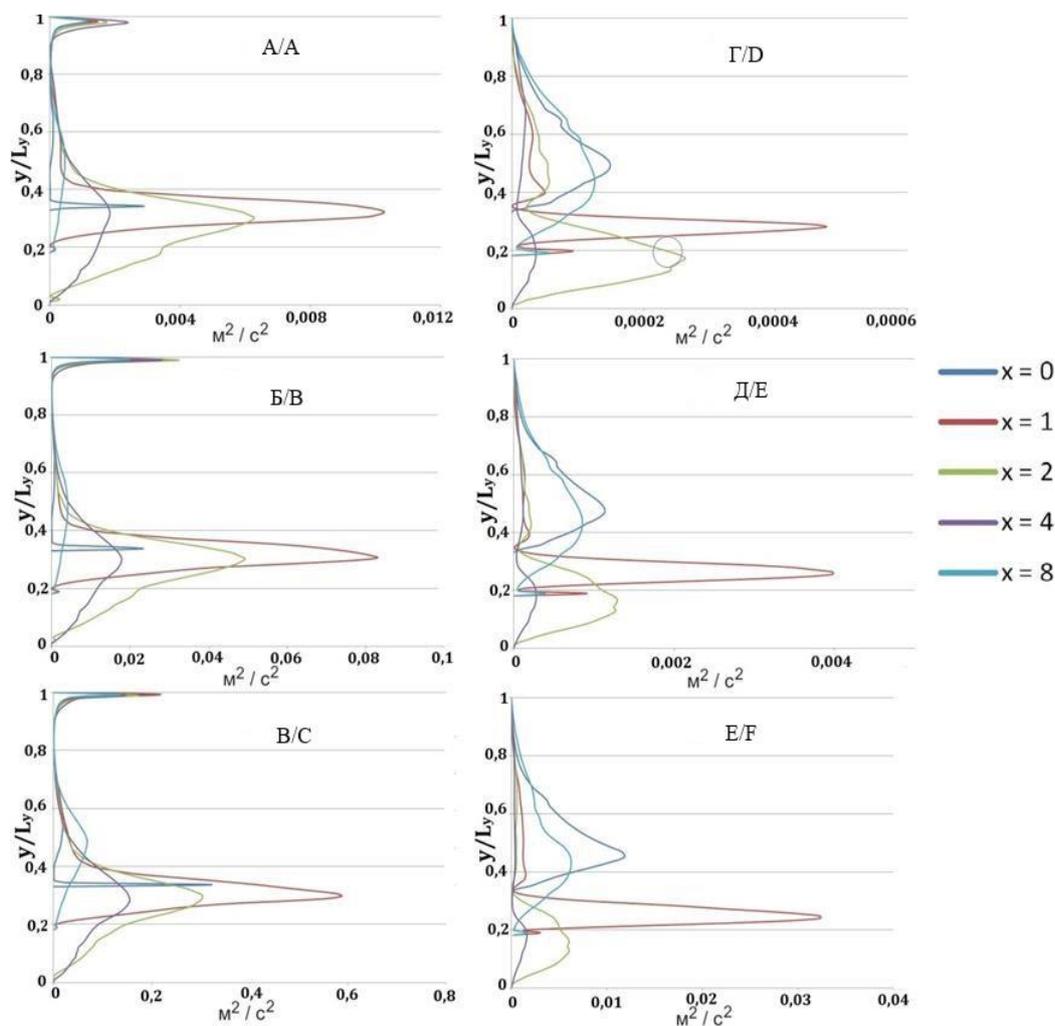


Рис. 5. Радиальные распределения нормальных компонент тензора напряжений Рейнольдса в некоторых выделенных по длине поперечных сечениях ($X=x/h$) при различных значениях чисел Re . $\overline{u'^2}$: А) $Re=2800$; Б) $Re=5600$; В) $Re=11200$; $\overline{v'^2}$: Г) $Re=2800$; Д) $Re=5600$; Е) $Re=11200$

Fig. 5. Radial distributions of normal Reynolds stresses tensor components in some length-separated cross sections ($X=x/h$) at different Re . $\overline{u'^2}$: А) $Re=2800$; Б) $Re=5600$; В) $Re=11200$; $\overline{v'^2}$: Д) $Re=2800$; Е) $Re=5600$; F) $Re=11200$

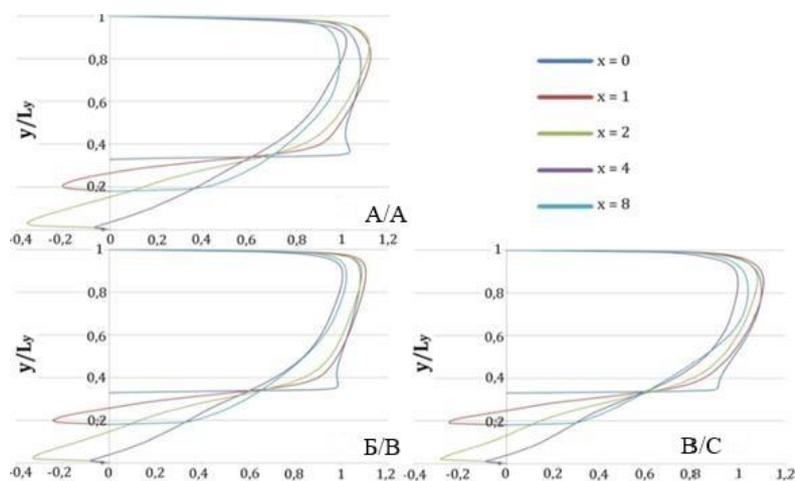


Рис. 6. Радиальные распределения безразмерной продольной компоненты вектора скорости, нормированной на среднюю скорость течения в сечении $X=0$, в различных сечениях по длине ($X=x/h$). Здесь А) $Re=2800$; Б) $Re=5600$; В) $Re=11200$

Fig. 6. Radial distributions of the dimensionless longitudinal component of the velocity vector, normalized by the average flow velocity at section $X=0$ and at the different sections along the length ($X=x/h$). Here: А) $Re=2800$; Б) $Re=5600$; В) $Re=11200$

Из рис. 6 следует, что с ростом числа Рейнольдса увеличивается абсолютная скорость возвратного течения. Видно, что скорость рециркуляционного течения относительно средней скорости потока интенсифицируется в сечении $X=1$, но уменьшается в сечении $X=2$. Отмеченные особенности поведения осредненного и пульсационного движения около криволинейной стенки ТП отражаются в изменении коэффициента сопротивления трения. Так, из рис. 7 следует, что максимальное значение коэффициента трения в сече-

нии $X \approx 8,5$ снижается, исчезает вторая область возвратного течения. При входе потока в конфузурную зону рост значений сопротивления трения объясняется дополнительными эффектами ускорения течения в пристеночной части. Причем снижение C_f в сечениях непосредственного выхода подтверждается изменениями структуры течения вследствие формирования области и условий для новых процессов деформации и отрыва вследствие ускорения. Такие режимы проанализированы в [1–4].

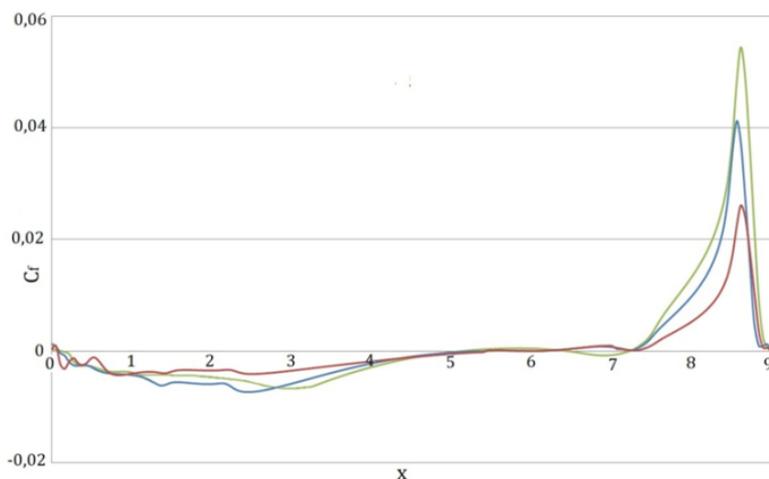


Рис. 7. Распределение коэффициента трения C_f при различных Re по длине криволинейной стенки трубопровода. Расчеты — линии: зеленая — $Re=2800$, синяя — $Re=5600$, красная — $Re=11200$, $X=x/h$

Fig. 7. Distribution of the coefficient friction C_f at different Re along the length of the curved pipeline wall. Calculations are lines: green — $Re=2800$, blue — $Re=5600$, red — $Re=11200$, $X=x/h$

Заключение

Проведена серия расчетов, позволяющих проанализировать турбулентные течения УВ вязких сред в трубопроводах, включающих соединительные элементы конфузурно-диффузорного типа, сопряженные с участками постоянного поперечного сечения в его проксимальной и дистальной частях, верхняя стенка которого представляет собой либо линию осевой симметрии, либо прямолинейный участок поверхности. В последней гидродинамической конфигурации исследуются особенности, закономерности течений при различных значениях интенсивности режимов транспорта УВ по ТП ($Re=(2,4 \dots 15)10^3$) с целью уяснения механизмов, сопровождающих течение, а также неопределенностей, вносимых различными моделями турбулентности RANS-метода в прогноз изменений интегральных параметров (сопротивления трения), локальной структуры осредненного и пульсационного движения ($U_i, k, L, \omega, \varepsilon, \tau, \overline{u'_i u'_j}, i, j = \overline{1,3}$) в пристеночной области соединения с криволинейной поверхностью.

Из данных численного моделирования можно сделать несколько выводов о возможностях отобранных моделей турбулентности RANS-метода, популярных в приложениях, в частности, $k\varepsilon$ [28], базовой $k-\omega$ [30], SA [27], с эффектами перехода (transition SST) [32], RSM-kL [1], $k-k\omega$ -моделей [31] к описанию процессов в ТП.

1. При сравнении картин изменений поля продольной компоненты вектора скорости, коэффициента сопротивления трения с результатами прямого численного моделирования обнаружено, что kL -, $k-k\omega$ -модели наиболее точны в определении границ отрывного течения и могут составить перспективную опорную базу для многопараметрических моделей второго порядка для полного тензора напряжений Рейнольдса ($RSM-kL$). Кроме того, указанные модели показали способность учета процессов в локальной зоне течения со вторым отрывом ($X \in [6.75, 7.5]$). Опыт расчета показывает, что эти выделенные модели востребованы при прогнозе потоков с неоднородной анизотропной турбулентностью слабосжимаемых УВ сред в сложных ТП.
2. Сравнения с экспериментальным материалом реальных течений УВ сред в сложных ТП затруднены следующими недостатками. Первый связан с необходимостью задания согласованных начальных данных по всему спектру осредненных и пульсационных параметров течения во входном сечении ($U_i, k, L, \omega, \varepsilon, \tau, \overline{u'_i u'_j}, i, j = \overline{1,3}$). Поля турбулентности, особенно напряжения Рейнольдса, не задаются должным образом и вносят погрешности в сравнении реальным процессом, превышающим уровень пульсационного течения (порядка 15 %) на длинах $(5-10)d$.

3. Особенности распределений кинетической энергии турбулентности (k), скорости ее диссипации (ε), величины интегрального масштаба энергонесущих вихрей (L), изменений напряжений Рейнольдса ($u'_i u'_j, i, j = 1, 3$), поля продольной компоненты вектора скорости (U_x), коэффициента сопротивления трения (c_f) на криволинейной стенке и оценки влияния на них фактора интенсификации режима течения из-за увеличения числа Рейнольдса (Re) показывают, что важнейшими моментами, определяющими поведение течения, являются особенности во взаимодействии сдвиговых слоев прямого и возвратного потоков в условиях отрыва/присоединения потока к стенке в диффузорной области соединения и ускорения течения (увеличения критерия Кэйса, Kc) в конфузорной части.
4. Турбулентность определяется сложным балансом следующих механизмов: порождением энергии осредненным и пульсационным течением; диффузией турбулентности в радиальном направлении; переносом энергии между компонентами поля скорости, диссипацией. Следует отметить, что преимущественные изменения кинетической энергии турбулентности, ее отдельных механизмов (порождение, диссипация) локализованы в сдвиговом слое отрывной зоны и рециркуляционной области. В пристеночной части криволиней-

ной поверхности интенсифицируются диффузионные эффекты.

5. Имеется несколько реальных особенностей развития и поддержания напряжений Рейнольдса, корреляций более высокого порядка, характеризующих турбулентную диффузию. В сдвиговом слое при отрыве формируются высокие значения пульсаций нормальных компонент тензора рейнольдсовых напряжений, а затем они снижаются.

Следует отметить, что в настоящем моделировании отсутствуют параметры, позволяющие выполнить надлежащую настройку многопараметрических моделей на расчет сложных течений, за исключением степени турбулентности на входе. Хотя это может составить перспективу использования RANS-метода и его RSM-моделей для предсказания статистических динамических параметров, определяющих сложное сдвиговое течение УВ вязких сред в ТП с криволинейной границей, осложненных нестационарностью, неізотермичностью, фазовыми процессами, переменностью теплофизических свойств транспортируемого потока. Более того, дальнейшие исследования в этой области позволят расширить банк данных об особенностях течений в ТП с произвольной геометрией, а также будут способствовать поддержанию эффективных режимов работы, повышению надежности оборудования и систем, применяемых в трубопроводном транспорте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бубенчиков А.М., Харламов С.Н. Математические модели неоднородной анизотропной турбулентности во внутренних течениях. – Томск: Томский государственный университет, 2001. – 448 с.
2. Kharlamov S.N., Alginov R.A. Specific aspects of turbulent flow separation in nodes and junctions of pipelines // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2014. – V. 21. – P. 1–5.
3. Харламов С.Н., Альгинов Р.А. Валидация статистических моделей второго порядка и методов численного расчета динамической структуры закрученных турбулентных течений в трубопроводах // Известия вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 12/2. – С. 267–275.
4. Фатьянов Д.С. Термодинамические характеристики течения газа в трубопроводе с конфузорной секцией // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXI Международного научного симпозиума студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова. – Томск: Томский политехнический университет, 2017. – Т. 2. – С. 236–239.
5. Теплообмен в дозвуковых отрывных потоках / В.И. Терехов, Т.В. Богатко, А.Ю. Дьяченко, Я.И. Смольский, Н.И. Ярыгина. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2018. – 247 с.
6. Howard R.J.A., Serre E. Large eddy simulation in Code_Saturne of thermal mixing in a T junction with brass walls // International Journal of Heat and Fluid Flow. – 2017. – V. 63. – P. 119–127.
7. Masahide Inagaki, Ken-ichi Abe An improved anisotropy-resolving subgrid-scale model for flows in laminar-turbulent transition region // International Journal of Heat and Fluid Flow. – 2017. – V. 64. – P. 137–152.
8. De Marchis M., Milici B., Napoli E. Solid sediment transport in turbulent channel flow over irregular rough boundaries // International Journal of Heat and Fluid Flow. – 2017. – V. 65. – P. 114–126.
9. Sundstrom L.R.J., Cervantes M.J. Laminar similarities between accelerating and decelerating turbulent flows // International journal of heat and fluid flow. – 2018. – V. 71. – P. 13–26.
10. Mi Zhou, Rudi Kulenovic, Eckart Laurien. T-junction experiment with high temperature and high pressure to investigate flow rate influence on mixing characteristics // International Journal of Heat and Fluid Flow. – 2018. – V. 71. – P. 451–459.
11. Глушко Г.С. Дифференциальное уравнение для масштаба турбулентности и расчета турбулентного пограничного слоя на плоской пластине // Турбулентные течения. – М.: Наука, 1970. – С. 37–44.
12. Wilcox D.C. Formulation of the $k\omega$ turbulence model revisited // AIAA Journal. – 2008. – V. 46. – № 11. – P. 2823–2838.
13. Альгинов Р.А., Харламов С.Н. Ламинаризация газовых потоков в трубопроводах // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 0В3. – С. 483–495.
14. Брэдшоу П. Турбулентность. – М.: Машиностроение, 1980. – 343 с.
15. Фриш У. Турбулентность. Наследие А.Н. Колмогорова. – М.: ФАЗИС, 1998. – 346 с.
16. Белоцерковский О.М., Опарин А.М., Четкин В.М. Турбулентность: новые подходы. – М.: Наука, 2003. – 286 с.
17. Горбатов А.В., Самуйлов В.Е. О мелкомасштабных квазипорядоченных структурах в развитой турбулентности // Труды VI Российской национальной конференции по теплообмену. Секция 1. Вынужденная конвекция однофазной жидкости. – М.: Изд-во МЭИ, 2006. – Т. 2. – С. 101–104.
18. Eaton J.K., Johnson J.P. Turbulent flow reattachment: an experimental study of the flow and structure behind a backward-facing step // Report MD-39. Department of Mechanical Engineering, Standard University. – 1980. – P. 1–80.
19. Eaton J.K., Johnston J.P., Jeans A.H. Measurements in a reattaching turbulent shear layer // Proc. of the 2nd Symposium on Turbulent Flows. – London, 1979. – P. 1–13.
20. Narayanan M.A.B., Khadgi Y.N., Viswanath P.R. Similarities in pressure distribution in separated flow behind backward-facing steps // Aeronautical Quarterly. – 1974. – V. 25. – P. 305–312.
21. Kuehn D.M. Some effects of adverse pressure gradient on the incompressible reattaching flow over a rearward-facing step // AIAA Journal. – 1980. – V. 18. – P. 343–344.

22. De Brederode V., Bradshaw P. Three-dimensional flow in nominally two-dimensional separation of bubbles. I. Behind a rearward-facing step // *Aeronautical Report*. – 1972. – V. 19. – P. 72–91.
23. Driver D.M., Seigmiller H.L. Features of a reattaching turbulent shear layer in divergent channel flow // *AIAA Journal*. – 1985. – V. 23. – P. 163–171.
24. Summary of the 2004 computational fluid dynamics validation workshop on synthetic jets / C.L. Rumsey, T.B. Gatski, W.L. Sellers, V.N. Vatsa, S.A. Viken // *AIAA Journal*. – 2006. – V. 44. – № 2. – P. 194–207.
25. Balakumar P. DNS/LES simulations of separated flows at high Reynolds number // 49th Fluid Dynamics Conference. AIAA Paper. – 2015. – № 2783. – P. 1–27.
26. Hanjalic K., Launder B.E. Contribution towards a Reynolds-stress closure for low-Reynolds-number turbulence // *Journal of Fluid Mechanics*. – 1976. – V. 74. – Pt. 4. – P. 593–610.
27. Spalart P.R., Allmaras S.R. A one-equation turbulence model for aerodynamic flows // *AIAA Paper*. – 1992. – № 0439. – P. 22–36.
28. A new $k-\varepsilon$ eddy-viscosity model for high Reynolds number turbulent flows – model development and validation / T.-H. Shih, W.W. Liou, A. Shabbir, Z. Yang, J. Zhu // *Computers and Fluids*. – 1995. – V. 24. – № 3. – P. 227–238.
29. Esch T., Menter F.R. Heat transfer predictions based on two-equation turbulence models with advanced wall treatment // *Turbulence, Heat Mass Transfer*. – 2003. – № 4. – P. 633–640.
30. Menter F.R. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications // *AIAA Journal*. – 1994. – V. 32. – № 8. – P. 1598–1605.
31. Walters D.K., Cokljat D. A Three-equation eddy-viscosity model for Reynolds-averaged Navier–Stokes simulations of transitional flow // *Journal of Fluids Engineering*. – 2008. – V. 130. – № 12. – P. 124–131.
32. Correlation based transition model using local variables. P. 1 – Model formulation / F.R. Menter, R.B. Langtry, S.R. Likki, Y.B. Suzen, P.G. Huang, S.A. Volker // *ASME Journal of Turbomachines*. – 2004. – V. 128. – № 3. – P. 413–422.
33. B.E. Launder, Reece G.J., Rodi W. Progress in the development of a Reynolds-stress turbulence closure // *Journal of Fluid Mechanics*. – 1975. – V. 68. – № 3. – P. 537–566.
34. Patankar S.V., Spalding D.B. A Calculation procedure for heat, mass and momentum transfer in three-dimensional parabolic flows // *International Journal of the Heat and Mass Transfer*. – 1972. – V. 15. – P. 1787–1806.
35. Launder B.E., Pridden C.H., Sharma B.I. The calculation of turbulent boundary layers on spinning and curved surfaces // *Transactions ASME. Journal of Fluids Engineering*. – 1977. – V. 99. – P. 231–242.

Поступила 16.06.2020 г.

Информация об авторах

Харламов С.Н., доктор физико-математических наук, профессор отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Фатьянов Д.С., аспирант отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 532.542: 536.242

INVESTIGATION OF NATURAL RAW MATERIALS TURBULENT FLOW STRUCTURE IN PIPELINES AT CONFUSER-DIFFUSER SECTION

Sergey N. Kharlamov¹,
kharsn@mail.ru

Dmitry S. Fatyanov¹,
dsf5@tpu.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the research is caused by the need to understand the mechanisms of restructuring hydrodynamic, thermal and diffusion processes accompanying the flow of hydrocarbon viscous media; to explain the nature of their interaction in limited internal areas under the action of complex effects accompanying the flow in complex pipelines; to develop effective solutions for optimal control of natural raw material transport and improvement of reliability of operation of pipelines energy-stressed nodes.

The object of the research is the near-wall flows of drop and gaseous hydrocarbon media in structural elements of internal systems often encountered in engineering applications, in particular, oil and gas, chemical and thermal power industries. Such elements are sections of short or extended pipelines with curved wall surface in the form similar to connecting units or sections of confuser-diffuser type varying in length. Streams are complicated by effects of curvature of flow lines, spatial deformation, changes in dynamic structure and pressure.

The aim of the work is to understand uncertainties, peculiarities and patterns of flows, as well as the possibility of applying modern models of turbulence to forecast the processes in pipelines at confuser-diffuser sections; to study in detail the changes in the «fine» structure of the complex shear flow; to give recommendations in calculating practice of near-wall flows in the specified hydrodynamic configuration and intensive operation modes of the equipment.

Methods: theoretical and practical methods of mathematical modeling and numerical investigation of spatial turbulent flows, peculiarities of changes in their pulsation structure according to schemes (models) with a large number of equations – RANS-models of turbulence, including a dynamic two-parameter base. The choice of the latter depends on the representations: to reproduce statistical correlations or parameters of complex flows, local turbulent properties (integral scale, kinetic energy, dissipation, etc.) of the eddies; to take into account the non-uniform and anisotropic nature of changes in flow structure due to deformation effects excited by variable pressure and Reynolds stresses gradients.

Results. The authors have analyzed the features of turbulent flows of hydrocarbon of viscous media in pipelines including connecting elements of confuser-diffuser type and studied the possibilities of complex shear flows of viscous media, popular in calculations of the pipelines at the curved wall boundary, multi-variable statistical models of second-order turbulence, implemented in high- and low-Reynolds versions. It has been found that a better description of the intensity and size of the recirculation zones of the pipelines is given by the $k\text{-}\omega\text{/kL}$ - and RSM-kL models as being more conservative and resistant to perturbations coming from the walls of the pipeline. Therefore, it is appropriate to include them as the base for the RSM-model. Calculations revealed the existence of a second separated flow zone. It is shown that the greatest changes of turbulent kinetic energy of turbulence, normal components of Reynolds stresses tensor are located in the zone of interaction of shear layer with return and straight-flow separated flow, and the generation is near the separated point. The compliance of calculations of the structure of similar flows with the data of other authors allows stating that understanding of processes, forecast of intensity of dynamic loads in local zones of flow connection to walls according to the presented models will not lead to emergency operation of equipment and will ensure optimal control of transportation of raw materials by pipelines.

Key words:

Mathematical and numerical modeling, turbulence, hydrodynamics, near-wall flow, pipeline, confuser-diffuser connections.

REFERENCES

- Bubenchikov A.M., Kharlamov S.N. *Matematicheskie modeli neodnorodnoy anizotropnoy turbulentnosti vo vnutrennikh sistemakh* [Mathematical models of inhomogeneous anisotropic turbulence at the internal flows]. Tomsk, Tomsk State University of Publ. House, 2001. 448 p.
- Kharlamov S.N., Alginov R.A. Specific aspects of turbulent flow separation in nodes and junctions of pipelines. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2014, vol. 21, pp. 1–5.
- Kharlamov S.N., Alginov R.A. Validation of second-order statistical models and methods of numerical calculation of the dynamic structure of twisted turbulent flows in pipelines. *Izvestiya VUZOV. Physics*, 2010, vol. 53, no. 12/2, pp. 267–275. In Rus.
- Fatyanov D.S. Termodinamicheskie kharakteristiki techeniya gaza v truboprovode s konfuzornoy sektsiey [Thermodynamic characteristics of gas flow in a pipeline with a confused section]. *Trudy XXI Mezhdunarodnogo nauchnogo simpoziuma studentov i molodykh uchenykh imeni akademika M.A. Usova. Problemy geologii i osvoiniya nedr* [Proc. of the XXI International Scientific Symposium of Students and Young Scientists named after Academician M.A. Usov. Problems of geology and exploration of mineral resources]. Tomsk, 2017. Vol. 2, pp. 236–239.
- Terechov V.I., Bogatko T.V., Dyachenko A.Yu., Smulskii Ya.I., Yarigina N.I. *Teploobmen v dozvukovykh otrynnykh potokakh* [Heat transfer at subsonic separated flows]. Novosibirsk, Novosibirsk State Technical University Publ. House, 2018. 247 p.
- Howard R.J.A., Serre E. Large eddy simulation in *Code_Saturne* of thermal mixing in a T junction with brass walls. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2017, vol. 63, pp. 119–127.
- Masahide Inagaki, Ken-ichi Abe An improved anisotropy-resolving subgrid-scale model for flows in laminar-turbulent transition region. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2017, vol. 64, pp. 137–152.
- De Marchis M., Milici B., Napoli E. Solid sediment transport in turbulent channel flow over irregular rough boundaries. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2017, vol. 65, pp. 114–126.
- Sundstrom L.R.J., Cervantes M.J. Laminar similarities between accelerating and decelerating turbulent flows. *International journal of heat and fluid flow*, 2018, vol. 71, pp. 13–26.

10. Mi Zhou, Rudi Kulenovic, Eckart Laurien. T-junction experiment with high temperature and high pressure to investigate flow rate influence on mixing characteristics. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2018, vol. 71, pp. 451–459.
11. Glushko G.S. Differentsialnoe uravnenie dlya masshtaba turbulentnosti i raschet turbulentnogo pogrannichnogo sloya na ploskoy plastine [Differential equation for turbulence scale and calculation of turbulent boundary layer on flat plate]. *Turbulentnye techeniya* [Turbulent flows]. Moscow, Nauka Publ., 1970. pp. 34–44.
12. Wilcox D.C. Formulation of the $k\omega$ turbulence model revisited. *AIAA Journal*, 2008, vol. 46, no. 11, pp. 2823–2838.
13. Alginov R.A., Kharlamov S.N. Laminarization of gas flows in pipelines. *Mountain information and analytical bulletin (scientific and technical journal)*, 2012, no. Spec., Iss. 3, pp. 483–495. In Rus.
14. Bradshaw P. *Turbulentnost* [Turbulence]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1980. 343 p.
15. Frisch U. *Turbulentnost. Nasledie A.N. Kolmogorova* [Turbulence. A.N. Kolmogorov's heritage]. Moscow, FAZIC Publ., 1998. 346 p.
16. Belotserkovsky O.M., Oparin A.M., Chechen V.M. *Turbulentnost: novye pokhody* [Turbulence: new approaches]. Moscow, Nauka Publ., 2003. 286 p.
17. Gorbatov A.V., Samuilov V.E. O melkomasshtabnykh kvaziuporyadochennykh strukturakh v razvitoi turbulentnosti [On small-scale quasi-ordered structures in developed turbulence]. *Trudy VI Rossiyskoy natsionalnoy konferentsii po teploobmenu. Sektsiya 1. Vynuzhennaya konveksiya odnofaznoy zhidkosti* [Proc. of the VI Russian National Conference on Heat Exchange. Section 1. Forced convection of single-phase fluid]. Moscow, Moscow Energetic Publ. House, 2006. Vol. 2, pp. 101–104.
18. Eaton J.K., Johnson J.P. Turbulent flow reattachment: an experimental study of the flow and structure behind a backward-facing step. *Report MD-39. Department of Mechanical Engineering. Standard University*, 1980. pp. 1–80.
19. Eaton J.K., Johnston J.P., Jeans A.H. Measurements in a reattaching turbulent shear layer. *Proc. of the 2nd Symposium on Turbulent Flows*. London, 1979, pp. 1–13.
20. Narayanan M.A.B., Khadgi Y.N., Viswanath P.R. Similarities in pressure distribution in separated flow behind backward-facing steps. *Aeronautical Quarterly*, 1974, vol. 25, pp. 305–312.
21. Kuehn D.M. Some effects of adverse pressure gradient on the incompressible reattaching flow over a rearward-facing step. *AIAA Journal*, 1980, vol. 18, pp. 343–344.
22. De Brederode V., Bradshaw P. Three-dimensional flow in nominally two-dimensional separation of bubbles. I. Behind a rearward-facing step. *Aeronautical Report*, 1972, vol. 19, pp. 72–91.
23. Driver D.M., Seegmiller H.L. Features of a reattaching turbulent shear layer in divergent channel flow. *AIAA Journal*, 1985, vol. 23, pp. 163–171.
24. Rumsey C.L., Gatski T.B., Sellers W.L., Vatsa V.N., Viken S.A. Summary of the 2004 computational fluid dynamics validation workshop on synthetic jets. *AIAA Journal*, 2006, vol. 44, no. 2, pp. 194–207.
25. Balakumar P. DNS/LES Simulations of Separated Flows at High Reynolds Number. *49th Fluid Dynamics Conference. AIAA Paper*, 2015, no. 2783, pp. 1–27.
26. Hanjalic K., Launder B.E. Contribution towards a Reynolds-stress closure for low-Reynolds-number turbulence. *Journal of Fluid Mechanics*, 1976, vol. 74, Pt. 4, pp. 593–610.
27. Spalart P.R., Allmaras S.R. A one-equation turbulence model for aerodynamic flows. *AIAA Paper*, 1992, no. 0439, pp. 22–36.
28. Shih T.-H., Liou W.W., Shabbir A., Yang Z., Zhu J. A new $k-\epsilon$ eddy-viscosity model for high Reynolds number turbulent flows – model development and validation. *Computers and Fluids*, 1995, vol. 24, no. 3, pp. 227–238.
29. Esch T., Menter F.R. Heat transfer predictions based on two-equation turbulence models with advanced wall treatment. *Turbulence, Heat Mass Transfer*, 2003, no. 4, pp. 633–640.
30. Menter F.R. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications. *AIAA Journal*, 1994, vol. 32, no. 8, pp. 1598–1605.
31. Walters D.K., Cokljat D. A three-equation eddy-viscosity model for Reynolds-averaged Navier–Stokes simulations of transitional flow. *Journal of Fluids Engineering*, 2008, vol. 130, no. 12, pp. 124–131.
32. Menter F.R., Langtry R.B., Likki S.R., Suzen Y.B., Huang P.G., Volker S.A. Correlation based transition model using local variables. P. 1 – Model Formulation. *ASME Journal of Turbomachinery*, 2004, vol. 128, no. 3, pp. 413–422.
33. Launder B.E., Reece G.J., Rodi W. Progress in the development of a Reynolds-stress turbulence closure. *Journal of Fluid Mechanics*, 1975, vol. 68, no. 3, pp. 537–566.
34. Patankar S.V., Spalding D.B. A calculation procedure for heat, mass and momentum transfer in three-dimensional parabolic flows. *International Journal of the Heat and Mass Transfer*, 1972, vol. 15, pp. 1787–1806.
35. Launder B.E., Pridden C.H., Sharma B.I. The calculation of turbulent boundary layers on spinning and curved surfaces. *Transactions ASME. Journal of Fluids Engineering*, 1977, vol. 99, pp. 231–242.

Received: 16 June 2020.

Information about the authors

Sergey N. Kharlamov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Dmitry S. Fatyanov, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 552.31:553

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕКОНДИЦИОННОГО НЕФРИТА

Худякова Людмила Ивановна¹,
lkhud@binm.ru

Кислов Евгений Владимирович²,
evg-kislov@yandex.ru

Палеев Павел Леонидович¹,
palpavel@mail.ru

Мальшев Алексей Владимирович²,
Waylander6@mail.ru

¹ Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.

² Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6а.

Актуальность. В последние годы наблюдается повышенный интерес к нефриту. Спрос на него требует разработки новых месторождений. Однако более 70 % добытого нефритосодержащего сырья является некондиционным, невостребованным, оказывающим отрицательное воздействие на разные сферы жизни. Кроме того, происходит расхищение некондиционного нефрита и вовлечение его в незаконный оборот. В связи с чем использование его в производстве различных видов продукции является актуальной задачей не только с экологической, но и с технологической стороны.

Цель: установить возможность использования некондиционного нефритосодержащего сырья в производстве строительных материалов.

Объекты: нефритосодержащие породы Улан-Ходинского месторождения Восточного Саяна.

Методы: химический, гранулометрический, механический методы анализа.

Результаты. Дана характеристика Улан-Ходинского месторождения Восточного Саяна. Изучены некондиционные породы, образуемые в результате добычи и выделения ценных фракций из нефритосодержащего сырья. Установлено, что щебень из них имеет высокое качество. Он относится к Первой группе щебня, устойчив против всех видов распадов и стойкий к воздействию окружающей среды. Песок из отсевов дробления некондиционного нефрита является крупным песком с зернами угловатой формы, обеспечивающей качество получаемых материалов. Определен модуль кислотности породы равный 1,59; модуль основности – 0,63; силикатный модуль – 12,66; а коэффициент качества – 0,66. По своим показателям некондиционный нефрит имеет высокое качество и может использоваться в производстве строительных материалов. Однако установлено, что он не обладает возможностью твердеть самостоятельно, но способен выступать в роли гидравлической добавки в составе композиционных материалов. Получены цементные вяжущие композиции с добавкой некондиционного нефритосодержащего сырья, изучены их физико-механические свойства. Установлено, что прочность материалов зависит от количества добавки и времени измельчения сырьевой смеси. Определены технологические параметры получения тяжелых бетонов с использованием нефрита.

Выводы. Таким образом, некондиционный нефрит представляет собой перспективный сырьевой материал для получения новых видов строительных материалов. Вовлечение его в производственный оборот позволит извлекать дополнительную прибыль при переработке нефритосодержащего сырья, а также минимизировать негативное воздействие добывающих предприятий на окружающую природную среду. Кроме того, утилизация некондиционного нефрита предотвратит его расхищение и вовлечение в незаконный оборот нефрита.

Ключевые слова:

Отходы горнодобывающей промышленности, некондиционный нефрит, щебень, строительные материалы, предел прочности при сжатии.

Введение

В последние годы в мире наблюдается спрос на изделия из ювелирно-поделочных камней, в том числе нефрита. Это высоколиквидный камень, издавна используемый человеком, особо популярный в Китае и некоторых других странах. Наиболее ценится просвечивающий белый нефрит и шпинатно-зеленый с минимальным количеством рудных минералов.

Месторождения нефрита по генезису подразделяются на два эндогенных геолого-промышленных типа: апоультрамафитовый (метасоматиты по серпентинитам) и апокарбонатный (в тремолит-кальцитовых

скарнах по доломитам). При этом ряд исследователей придерживаются мнения о ведущей роли динамометаморфизма в формировании нефритов. Апосерпентинитовый нефрит преимущественно зеленого цвета, а апокарбонатный светлоокрашенный. Экзогенная формация россыпей, как правило, аллювиальных, приурочена к коренным источникам.

Месторождения нефрита в России в основном находятся на юге Восточной Сибири и в Забайкалье: Западный и Восточный Саяны, западная часть хребта Хамар-Дабан и среднее течение Витима. В России на 1 января 2018 г. балансом были учтены 23 месторож-

дения, в том числе Академическое в Челябинской области, Куртушибинское (участок Центральный) и Кантегирское в Красноярском крае, Куртушибинское (участок Восточный) в Республике Тыва, Онотское в Иркутской области, Удоканское (залежь 1) в Забайкальском крае. Из 17 месторождений Бурятии лидируют по количеству и качеству добываемого нефрита Оспинское и Кавоктинское.

Как известно, спрос на минеральные ресурсы сопровождается увеличением объема их добычи. Россия, наряду с Канадой и Китаем, входит в тройку стран мира – лидеров по производству нефрита. Почти все балансовые запасы нефрита России (100 % по C_1 ; 93 % нефрита-сырца и 91 % сортового по C_1+C_2 на 1 января 2018 г.) сосредоточены в Бурятии. В 2017 г. на 8 месторождениях Республики по официальным данным было добыто 1332370 кг нефрита-сырца и 351260 кг сортового нефрита, а в Иркутской области – 120 кг сортового нефрита. В других регионах в 2017 г. добыча не велась. Таким образом, основная часть запасов и практически вся добыча нефритов сконцентрированы в Бурятии. Повышенный интерес к данному камню требует разработки новых месторождений.

Как известно, процесс добычи сопровождается образованием огромного количества вскрышных и вмещающих пород. Формируя отвалы, они негативно влияют на окружающую природную среду. Изъятие земель из оборота, пыление, выщелачивание вредных компонентов – основное воздействие отвалов, приводящее к деградации земель, загрязнению всех компонентов природной среды и ухудшению здоровья людей, проживающих на прилегающих территориях [1–3]. Кроме того, более 70 % добытого нефритосодержащего сырья является некондиционным, невосстановленным, оказывающим отрицательное воздействие на разные сферы жизни.

Все это требует от руководства добывающих предприятий переосмыслить свое отношение к горным отходам и научиться эффективно управлять ими [4, 5], в т. ч. вовлекая в производственный оборот с получением дополнительной продукции. Кроме того, утилизация некондиционного нефрита предотвратит его расхищение и вовлечение в незаконный оборот.

Основной отраслью, использующей отходы горнодобывающих предприятий, является строительная, для которой они выступают в роли высококачественных сырьевых материалов. Отвальные породы, образующиеся при разработке месторождений нефрита, не составляют исключения. В их числе находится огромное количество серпентинитов, которые можно применять в различных направлениях производства строительных материалов [6, 7].

Серпентиниты обладают хорошей полирующей способностью и привлекательной окраской, что позволяет использовать их в качестве декоративного материала [6]. Они способны участвовать в процессах карбонизации за счет поглощения углекислого газа, выделяемого электростанциями, доменными печами, печами обжига известки [8–10]. Это качество учитывается и при получении магнезиального цемента, где серпентиниты выступают в роли основного сырьево-

го материала [11]. А наличие в структуре серпентинитов высокого содержания химически связанной воды позволяет использовать их в качестве заполнителей при получении высокоплотных бетонов для защитных конструкций, ослабляющих поток нейтронов [12, 13]. Эксплуатационные характеристики этих бетонов зависят от минерального состава и строения серпентинитов [14]. Однако использование данного сырья в производстве тяжелого бетона, по мнению [15], оказывает негативное влияние на качество конечного продукта. Но мелкозернистые бетоны можно модифицировать нанодисперсной добавкой серпентинита [16]. При этом повышается механическая прочность образцов, а также снижается их водопоглощение. Кроме того, серпентиниты могут применяться при получении керамических и огнеупорных материалов [17, 18]. Данные породы можно использовать в качестве компонента связующего при пеллетировании железной руды для сталеплавильного производства [19]. Они являются перспективным сырьем для получения минеральных удобрений [20, 21]. Из них выделяют ценные компоненты, в т. ч. магний [22–25]. Таким образом, серпентиниты, являющиеся вмещающими породами для нефритов, представляют собой ценное сырье для получения материалов различного назначения.

Некондиционный нефрит, не соответствующий требованиям производства камнерезных изделий и облицовочного камня, можно использовать как банный камень, в каменном литье и как удобрение пролонгированного действия. Последний вариант актуален для почв с дефицитом кальция и магния, особенно в районах с преобладающим развитием гранитов, таких как Забайкалье. Однако он практически нигде не используется. В связи с чем проводимые исследования являются актуальными не только с экологической, но и с технологической стороны.

Целью работы является установление возможности использования некондиционного нефритосодержащего сырья в производстве строительных материалов.

Объекты и методы исследования

Для проведения исследования использованы некондиционные нефритосодержащие породы Улан-Ходинского месторождения следующего химического состава, масс. %: SiO_2 – 56,20; Al_2O_3 – 0,94; Fe_2O_3 – 0,21; FeO – 3,28; MgO – 22,37; CaO – 13,48; Na_2O – 0,04; K_2O – 0,03; п.п.п. – 3,41.

В ходе выполнения работы проведены химический, гранулометрический анализы. Химический анализ выполнялся посредством фотометрического, титриметрического, гравиметрического, атомно-адсорбционного методов на спектрофотометре Юнико 1201 и атомно-абсорбционном спектрофотометре SOLAAR с соответствующим программным обеспечением.

Физико-механические показатели определяли по ГОСТ 310.4-76 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии» и ГОСТ 10180-2012 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам.

Результаты исследования и обсуждение

Улан-Ходинское месторождение апоультрамафитового нефрита находится в юго-восточной части Восточного Саяна (Окинский район Республики Бурятия), на юго-востоке Холбын-Хаирханского ультрамафитового массива [26], в 1,5 км от горы Улан-Хода. Месторождение сложено в основном серпентинитами. Интенсивное развитие разломов северо-западного и северо-восточного простирания разобщило массив на отдельные блоки. Нефритоносная зона обнаружена в северо-западном и северо-восточном контактах Холбын-Хаирханского гипербазитового массива. Вмещающие тела нефритов – серпентиниты – трещиноваты до полной раздробленности из-за интенсивного развития разрывных нарушений различного направления, что подтверждается геофизическими исследованиями. Предполагается, что нефриты сформированы в результате инфильтрационно-диффузионного кальциевого метасоматоза по антигортитовым спутанно-волокнистым серпентинитам на контакте с апогаббровыми, апогранитными метасоматитами [27]. В связи с тектонизированностью серпентинитов для жил нефрита характерно развитие трещиноватых, расщепленных разностей табачно-зеленого цвета вдоль контактов. Кондиционный нефрит светло-молочно-зеленого оттенка слагает только центральную часть жил. В связи с этим максимальный выход сортового нефрита составляет 20–25 %.

Для установления возможности использования некондиционного нефрита в производстве строительных материалов были изучены его основные физико-химические и механические свойства. Ситовой анализ исследуемых пород представлен в табл. 1.

Как видно из полученных данных, более 50 % щебня имеют размеры менее 15 мм, при котором на сите остается наибольшее количество породы (свыше 30 %).

Определены физико-механические свойства щебня (табл. 2), которые соотнесены с требованиями ГОСТ 8267-93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия».

Таблица 1. *Зерновой состав щебня из некондиционного нефрита*

Table 1. *Grain composition of gravel from substandard nephrite*

Размер сит, мм Sieve size, mm	Частные остатки Partial residuals	Полные остатки Full residuals	Полные проходы Full conduit	Требования ГОСТ 8267-93 Requirements of State standard (GOST) 8267-93
				%
20	9,6	9,6	90,4	D до 10 D to 10
15	39,2	48,8	51,2	–
12,5	25,6	74,4	25,6	0,5(D+d) 30÷80
10	18,1	92,5	7,5	–
5	5,8	98,3	1,7	d от 90 до 100 d from 90 to 100
<	1,7	100,0	0,0	

Установлено, что исследуемый материал имеет высокое качество. Он относится к Первой группе щебня, для которой регламентировано содержание

зерен пластинчатой и игловатой формы не более 15 мас. %. Он противостоит всем видам распадов, а также устойчив к воздействию окружающей среды. Вторичные изменения на нефрите проявляются в течение 4–6 тыс. лет [28], поэтому в ходе эксплуатации изделий он не будет подвергаться выщелачиванию. Щебень из некондиционного нефрита можно использовать для получения тяжелых бетонов и выполнения различных видов строительных работ.

Таблица 2. *Физико-механические показатели щебня из некондиционного нефрита*

Table 2. *Physical and mechanical parameters of gravel from substandard nephrite*

Показатели Indicators	Некондиционный нефрит Substandard nephrite	Требования ГОСТ 8267-93 Requirements of State standard (GOST) 8267-93
Содержание пылевидных и глинистых частиц, масс. % Content of dust and clay particles, wt. %	0,4	не более 1 no more than 1
Содержание глины в комках, масс. % Content of clay in lumps, wt. %	нет no	не более 0,25 no more than 0,25
Содержание зерен пластинчатой (лещадной) и игловатой формы, масс. % Content of grains of lamellar (flaky) and needle-shaped form, wt. %	10,3	не более 15 no more than 15
Содержание зерен слабых пород, масс. % Content of grains of weak rocks, wt. %	нет no	не более 5 no more than 5
Марка по дробимости Type on crushability	M 1400 M 1400	–
Марка по истираемости Type on abrasability	I 2 I 2	–
Морозостойкость Frost resistance	F 150 F 150	–

Известно, что в процессе дробления горных пород образуются отсева, которые можно использовать в качестве мелкого заполнителя для бетонов. Поэтому были изучены свойства отсеков дробления исследуемых пород, соотнесенные с требованиями ГОСТ 31424-2010 «Материалы строительные нерудные из отсеков дробления плотных горных пород при производстве щебня. Технические условия». Данные ситового анализа показаны в табл. 3.

Песок из отсеков дробления некондиционного нефрита относится к группе крупных песков, более 70 % которого имеют размеры частиц, превышающие 0,315 мм. Насыпная плотность отсеков дробления составляет 1820 кг/м³, истинная плотность – 2964 кг/м³. Они содержат пылевидные и глинистые частицы в количестве 2,3 % и не содержат глины в комках. Зерна их имеют угловатую форму, позволяющую обеспечивать качество получаемых материалов. По своему качеству песок из отсеков дробления соответствует требованиям государственного стандарта, предъявляемым к данному сырью, и пригоден для использования в качестве мелкого заполнителя в бетонах.

Таблица 3. Зерновой состав отсевов дробления некондиционного нефрита

Table 3. Grain structure of the crushing screenings of substandard nephrite

Размер сит, мм Sieve size, mm	Частные остатки Partial residuals	Полные остатки Full residuals	Полные проходы Full conduit	Требования
				ГОСТ 31424-2010 Requirements of State standard (GOST) 31424-2010
				%
2,5	16,3	16,3	83,7	–
1,25	16,0	32,3	67,7	–
0,63	22,2	54,5	45,5	45–65
0,315	23,5	78,0	22,0	–
0,16	12,5	90,2	9,8	не более 15 no more 15
0,071	6,9	97,4	2,9	–
<	2,6	100,0	0,0	–

Для установления возможности использования некондиционного нефрита в производстве строительных материалов были определены показатели породы, важные в данной сфере. В результате проведенных исследований установлено, что модуль кислотности нефрита составляет 1,59; модуль основности (гидравлический модуль) – 0,63; силикатный (кремнеземистый) модуль – 12,66; а коэффициент качества (гидравлическая активность) – 0,66. По своим показателям исследуемая порода относится к кислым и скрыто активным и может использоваться в керамической промышленности, дорожном строительстве. Она не обладает возможностью твердеть самостоятельно, поэтому способна выступать в роли гидравлической добавки в составе композиционных вяжущих материалов.

Было изучено влияние количества добавки нефрита к портландцементному клинкеру и времени измельчения сырьевой смеси на механические показатели полученных материалов. В качестве помольного агрегата используют различные виды активаторов: дезинтеграторы, планетарные, вибрационные, шаровые, виброшаровые, вертикальные валковые мельницы и др. [29–31]. В нашем случае использовался стержневой вибрационный измельчитель марки 75Т-ДрМ. Продолжительность процесса варьировалась от 5 до 20 минут. Количество добавки не превышало 40 %. Образцы твердели в течение 28 суток при температуре (20±2) °С и влажности (95±5) %. По окончании определялась прочность при сжатии.

Установлено, что исследуемые параметры оказывают влияние на прочность композиционных вяжущих материалов (рис. 1).

Как видно из представленных данных, большую прочность имеют вяжущие с 30 % добавки отходов. Увеличение ее до 40 % приводит к значительному снижению прочностных показателей вяжущих материалов. Максимальные значения наблюдаются при 10 минутах измельчения сырьевых смесей для композиционных материалов и 5 минутах измельчения для портландцемента. Необходимо отметить, что у последнего происходит резкое снижение прочности к 10 минутам помолы, после чего данный процесс замедляется.

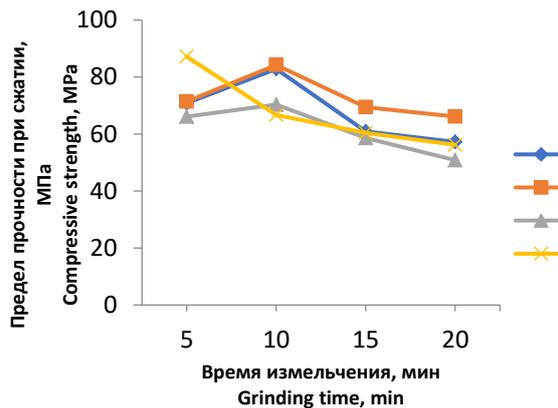


Рис. 1. Зависимость прочности композиционных вяжущих материалов от времени измельчения сырьевой смеси и добавки некондиционного нефрита в количестве, масс. %: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 0

Fig. 1. Dependence of the strength of composite binders on grinding time of raw mixture and addition of substandard nephrite in the amount of, wt. %: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 0

Изучены физико-механические свойства полученных материалов, которые представлены в табл. 4.

Таблица 4. Физико-механические свойства композиционных вяжущих материалов

Table 4. Physical and mechanical properties of composite binders

Показатели Indicators	Портландцемент М400Д0 Portland cement M400D0	Цемент с добавкой нефрита Cement with nephrite addition
Начало схватывания Beginning of stiffening	3 ч 20 мин 3 h 20 min	4 ч 51 мин 4 h 51 min
Конец схватывания End of stiffening	5 ч 20 мин 5 h 20 min	7 ч 45 мин 7 h 45 min
Распływ конуса Come flow diameter	114,0	117,0
Средняя плотность, кг/м ³ Average density, kg/m ³	2315,0	2256,0
Предел прочности при сжатии, МПа Compressive strength, MPa	66,7	84,2

Композиционные вяжущие материалы с добавкой некондиционного нефрита имеют более продолжительный период твердения. У них он составляет 2 часа 54 минуты, в то время как у портландцемента время схватывания 2 часа. При меньшей средней плотности они обладают повышенными прочностными показателями.

В целом по своим физико-механическим показателям полученные композиционные материалы удовлетворяют требованиям ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия» и могут применяться в строительстве.

Пригодность щебня из некондиционного нефрита для использования в производстве строительных материалов обуславливает проведение исследований по получению из него тяжелых бетонов. При этом в качестве сырьевых материалов во всех образцах ис-

пользовались кварцевый песок (мелкий заполнитель) и портландцемент М400ДО Тимлюйского цементного завода (вяжущий материал). Объектом сравнения являлись бетоны на гранитном щебне, а также на песчано-гравийной смеси (ПГС). Были изготовлены образцы – кубы размером 5×5×5 см при наибольшей крупности зерен заполнителя 10 мм, которые испытывались на сжатие. Водоцементное отношение В/Ц составляло 0,55; подвижность бетонных смесей – 1–4 см.

В процессе выполнения работы изучалось, как вид крупного заполнителя влияет на прочностные характеристики бетонов. Данные фиксировались в возрасте 7 и 28 суток стандартного твердения. Полученные значения свидетельствуют, что бетоны с использованием некондиционного нефрита обладают лучшими показателями, а худшими – с гравийно-песчаной смесью. Установлено, что к 7 суткам нормально-влажностного твердения образцы с добавкой некондиционного нефрита набирают около 79 % марочной прочности, в то время как у стандартного образца этот показатель достигает 72 %.

Была определена плотность полученных материалов, т. к. от данного показателя зависит область их применения. Она уменьшается в зависимости от вида крупного заполнителя в ряду нефрит→гранит→ПГС и имеет следующие показатели 2462 кг/м³→2387 кг/м³→2340 кг/м³. Средняя плотность бетонов находится в пределах 2000–2500 кг/м³, регламентируемых для тяжелых бетонов. Это позволяет использовать их во всех несущих конструкциях.

Установлены технологические параметры получения тяжелых бетонов из некондиционного нефрита. Оптимальным является следующий состав основных компонентов, % по массе: портландцемент – 18,9; кварцевый песок – 28,3; щебень – 42,5; вода – 10,3. Водоцементное отношение В/Ц составляет 0,55. Процесс формирования образцов осуществляется посредством вибрирования в течение 20 секунд. Твердение продолжительностью 28 суток происходит в нормально-влажностных условиях при температуре (20±2) °С и относительной влажности воздуха (95±5) %. Разработанные бетонные смеси пригодны для изготовления фундаментных блоков и внутренних стеновых панелей.

В целом в результате проведенных исследований разработаны технологические решения получения новых видов композиционных вяжущих материалов и тяжелых бетонов из некондиционного нефрита (рис. 2).

Необходимо отметить, что отсеvy, образуемые от дробления изучаемых пород, являются перспективным заменителем природного песка в технологическом цикле производства бетона. Они представляют собой частицы неправильной формы с острыми гранями, позволяющими заполнять пустоты между зернами крупного заполнителя и формировать прочную структуру, обуславливающую улучшение физико-механических характеристик получаемых материалов.

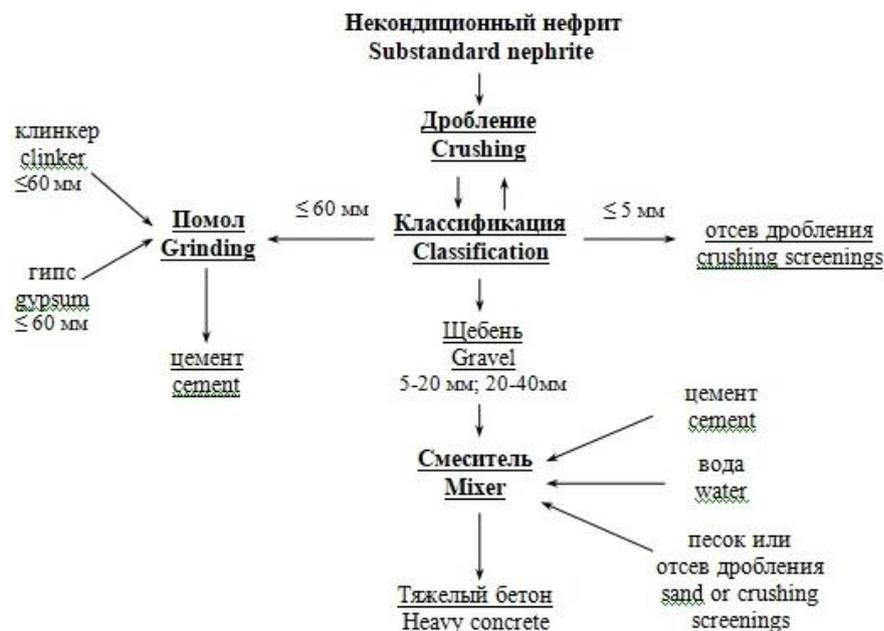


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема переработки некондиционного нефритосодержащего сырья
Fig. 2. Basic technological scheme of processing of substandard nephrite

Помимо указанных направлений, некондиционный нефрит может применяться в производстве асфальто-бетонных смесей и др. Крошка из данных пород может использоваться при изготовлении декоративных бетонных изделий, а также в качестве декора при отделке фасадов зданий и интерьера помещений.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований определен химический, гранулометрический составы некондиционных нефритов Улан-Ходинского месторождения Восточного Саяна. Изучены их физико-химические и технологические свойства. Установ-

лено, что щебень из них имеет высокую марку по дробимости, устойчив ко всем видам распада и стойкий к воздействию окружающей среды. Песок из отсевов дробления относится к группе крупных песков с угловатой формой зерен. Определены основные показатели пород: модуль основности, кислотности, силикатный модуль, гидравлическая активность. Установлено, что некондиционные нефриты могут быть использованы при производстве строительных материалов.

Получены композиционные вяжущие материалы с добавкой некондиционного нефритосодержащего сырья, изучены их физико-механические свойства. Установлено, что прочность композиционных вяжущих материалов зависит от количества добавки и времени измельчения сырьевой смеси. Оптимальными технологическими параметрами являются: время измельчения сырьевой смеси – 10 минут, количество добавки – 30 %. По своим физико-механическим показателям композиционные материалы удовлетворяют требованиям ГОСТ 10178-85 и могут применяться в строительстве.

Определены технологические параметры получения тяжелых бетонов из некондиционного нефрита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Emmanuel A.Y., Jerry C.S., Dzigbodi D.A. Review of environmental and health impacts of mining in Ghana // *Journal of Health and Pollution*. – 2018. – V. 8. – № 17. – P. 43–52.
- Jain M.K., Das A. Impact of mine waste leachates on aquatic environment: a review // *Current Pollution Reports*. – 2017. – V. 3. – P. 31–37. DOI: 10.1007/s40726-017-0050-z
- Wellen C., Shatilla N.J., Carey S.K. The influence of mining on hydrology and solute transport in the Elk Valley, British Columbia, Canada // *Environmental Research Letters*. – 2018. – V. 13. – 074012. DOI: 10.1088/1748-9326/aaca9d
- Re-thinking mining waste through an integrative approach led by circular economy aspirations / M. Tayebi-Khorami, M. Edraki, G. Corder, A. Golev // *Minerals*. – 2019. – V. 9. – № 5. – P. 286. DOI: 10.3390/min9050286
- Carvalho F.P. Mining industry and sustainable development: time for Change // *Food and Energy Security*. – 2017. – V. 6. – № 2. – P. 61–77. DOI: 10.1002/fes3.109
- Barman S.K., Tiwari S.K. Serpentinites: a byproduct of ophiolite quarries for regional development: a case study of South Andaman Island, Bay of Bengal // *International Journal of Multidisciplinary Research and Development*. – 2016. – V. 3. – Iss. 9. – P. 190–196.
- Serpentinites: mineral structure, properties and technological applications / O.R.D.R. Carmignano, S.S. Vieira, P.R.G. Brandão, A.C. Bertoli, R.M. Lago // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2020. – V. 31. – № 1. – P. 2–14. DOI: 10.21577/0103-5053.20190215
- Serpentine carbonation process routes using ammonium sulfate and integration in industry / R. Zevenhoven, M. Slotte, E. Koivisto, R. Erlund // *Energy Technology*. – 2017. – V. 5. – P. 945–954. DOI: 10.1002/ente.201600702
- Insights into the dissolution kinetics of thermally activated serpentine for CO₂ sequestration / F. Farhang, M. Rayson, G. Brent, T. Hodgins, M. Stockenhuber, E. Kennedy // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. – 330. – P. 1174–1186.
- Reaction mechanism for the aqueous-phase mineral carbonation of heat-activated serpentine at low temperatures and pressures in flue gas conditions / L.C. Pasquier, G. Mercier, J.F. Blais, E. Cecchi, S. Kentish // *Environmental Science and Technology*. – 2014. – V. 48. – № 9. – P. 5163–5170. DOI: 10.1021/es405449v
- Lee J.-K., Soh J.-S. Performance of magnesia cement using MgCO₃ and serpentine // *Journal of the Korean Ceramic Society*. – 2016. – V. 53. – № 1. – P. 116–121. DOI: 10.4191/kcers.2016.53.1.116
- Ouda A.S. Development of high-performance heavy density concrete using different aggregates for gamma-ray shielding // *Progress in Nuclear Energy*. – 2015. – V. 79. – P. 48–55.
- Trace elements with large activation cross section in concrete materials in Japan / A. Suzuki, T. Iida, J. Morizumi, Y. Sakuma, J. Takada, K. Yamasaki, T. Yoshimoto // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2001. – V. 38. – № 7. – P. 542–550. DOI: 10.1080/18811248.2001.9715065
- Denisov A. Radiation changes in serpentine concretes of «dry» radiation shield in nuclear power plants // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – V. 365. – 032028. DOI: 10.1088/1757-899X/365/3/032028
- The influence of alteration of aggregates on the quality of the concrete: a case study from serpentinites and andesites from Central Macedonia (North Greece) / P. Petrounias, P.P. Giannakopoulou, A. Rogkala, P.M. Stamatis, B. Tsikouras, D. Papoulis, P. Lampropoulou, K. Hatzipanagiotou // *Geosciences*. – 2018. – V. 8. – № 4. – P. 115. DOI: 10.3390/geosciences8040115
- Пустовгар А.П., Лукутцова Н.П., Устинов А.Г. Изучение свойств мелкозернистого бетона, модифицированного нанодисперсной добавкой серпентинита // *Вестник МГСУ*. – 2013. – № 3. – С. 155–162.
- Nemat S., Ramezani A., Emami S.M. Possible use of waste serpentine from Abdasht chromite mines into the refractory and ceramic industries // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – Iss. 16. – P. 18479–18483. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.08.184
- Nemat S., Ramezani A., Emami S.M. Recycling of waste serpentine for the production of forsterite refractories: the effects of various parameters on the sintering behavior // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 2019. – V. 55. – Iss. 2. – P. 425–431.
- Carmignano O.R.D.R., Carvalho C.F. Comparison between bentonite and serpentine in the production process of iron ore pellets // *Metallurgy and materials*. – 2014. – V. 67. – № 1. – P. 47–53.
- Власенко В.П., Осипов А.В., Костенко В.В. Состав и свойства горной породы серпентинит и возможности использования ее в качестве мелиоранта почв // *Агрохимический вестник*. – 2019. – № 4. – С. 28–31. DOI: 10.24411/0235-2516-2019-10054
- Potential slow release fertilizers based on K₂MgSiO₄ obtained from serpentine / F.C. Ballotin, W.O. Santos, E.M. Mattiello, O. Carmignano, A.P.C. Teixeira, R.M. Lago // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2020. – V. 31. – № 4. – P. 653–661. DOI: 10.21577/0103-5053.20190229
- Передедин Ю.В., Усольцева И.О., Краснощекова Д.В. Основные технологии получения оксида магния из серпентинита //

- Ползуновский вестник. – 2019. – № 2. – С. 123–127. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2019.02.024
23. Preparation of crystalline Mg(OH)₂ nanopowder from serpentinite mineral / V. Sirota, V. Selemenev, M. Kovaleva, I. Pavlenko, K. Mamunin, V. Dokalov, M. Yaprntsev // International Journal of Mining Science and Technology. – 2018. – V. 28. – Iss. 3. – P. 499–503. DOI: 10.1016/j.ijmst.2017.12.018
24. Feasibility study on the utilization of serpentine residues for Mg(OH)₂ production / C. Sierra, S. Chouinard, L.C. Pasquier, G. Mercier, J.F. Blais // Waste Biomass Valor. – 2018. – V. 9. – P. 1921–1933. DOI: 10.1007/s12649-017-9926-9
25. Influence of physicochemical properties of Brazilian serpentinites on the leaching process for indirect CO₂ mineral carbonation / G.L.A.F. Arce, T.G.S. Neto, I. Ávila, C.M.R. Luna, J.C. dos Santos, J.A.C. Jr // Hydrometallurgy. – 2017. – V. 169. – P. 142–151. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.01.003
26. Малышев А.В., Кислов Е.В. Петролого-геохимические аспекты Холбын-Хаирханского гипербазитового плутона (Восточный Саян) // Металлогения древних и современных океанов–2017. Дифференциация и причины разнообразия рудных месторождений. Научное издание. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2017. – С. 221–224.
27. Малышев А.В., Кислов Е.В. Геология Улан-Ходинского месторождения апоультрамафитового нефрита (юго-восточная часть Восточного Саяна) // Металлогения древних и современных океанов–2015. Месторождения океанических структур: геология, минералогия, геохимия и условия образования. Научное издание. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. – С. 220–223.
28. Портнов А.М., Дронова Н.Д. Неповторимый нефрит // Природа. – 2016. – № 12. – С. 18–23.
29. Голик В.И., Комашенко В.И., Разоренов Ю.И. Активация компонентов твердеющих смесей при подземной добыче руд // Известия ТулГУ. Науки о Земле. – 2017. – Вып. 3. – С. 113–123.
30. Влияние способа измельчения на активность ингредиентов бетонной смеси / О.Н. Буренина, Н.Н. Давыдова, А.В. Андреева, М.Е. Саввинова // Научный журнал КубГАУ. – 2015. – № 111 (07). URL: <http://ej.kubagro.ru/2015/07/pdf/70.pdf> (дата обращения 11.02.2020).
31. Исследование влияния активирования портландцемента на физико-механические свойства бетона / Приходов Д.А., Баранов В.Н., Никифорова Э.М., Гильманшина Т.Р. // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 11. – С. 938–943.

Поступила 26.12.2019 г.

Информация об авторах

Худякова Л.И., доктор технических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии и технологии природного сырья Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук.

Кислов Е.В., кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией геохимии и рудообразующих процессов Геологического института Сибирского отделения Российской академии наук.

Палеев П.Л., кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории химии и технологии природного сырья Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук.

Малышев А.В., инженер лаборатории геохимии и рудообразующих процессов Геологического института Сибирского отделения Российской академии наук.

UDC 552.31:553

COMPREHENSIVE USE OF SUBSTANDARD NEPHRITE

Liudmila I. Khudyakova¹,
lkhud@binm.ru

Evgeniy V. Kislov²,
evg-kislov@yandex.ru

Pavel L. Paleev¹,
palpavel@mail.ru

Alexey V. Malyshev²,
Waylander6@mail.ru

¹ Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
6, Sakhyanov street, Ulan-Ude, 670047, Russia.

² Geological Institute Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
6a, Sakhyanova street, Ulan-Ude, 670047, Russia.

The relevance. In recent years, there has been an increased interest in nephrite. Demand for it requires the development of new fields. However, more than 70 % of the extracted nephrite containing raw materials is of poor quality, unclaimed, having a negative impact on different spheres of life. In addition, there is a plunder of substandard nephrite and its involvement in illegal trafficking. In this regard, its use in production is an urgent task not only from the environmental but also from the technological side.

The main aim of the research is to establish the possibility of using substandard nephrite containing raw materials in production of building materials.

Objects: nephrite-containing rocks of Ulan-Khoda Deposit of Eastern Sayan.

Methods: chemical, granulometric, mechanical methods of analysis.

Results. The characteristic of Ulan-Khoda Deposit of Eastern Sayan is given. Substandard rocks formed as a result of extraction and separation of valuable fractions from nephrite containing raw materials were studied. It is established that break-stone from them has high quality. It belongs to the First group of gravel, resistant to all kinds of decay and to the environment. The sand from the crushing screenings of substandard nephrite is large sand with grains of angular shape, ensuring the quality of the obtained materials. The acidity modulus of the rock was determined to be 1,59; basicity modulus – 0,63; silicate modulus – 12,66; and quality factor – 0,66. According to its indicators, substandard nephrite is of high quality and can be used in production of building materials. However, it is established that it does not have the ability to harden on its own, but is able to act as a hydraulic additive in composite materials. Cement binding compositions with the addition of substandard nephrite containing raw materials were obtained, their physical and mechanical properties were studied. It is established that the strength of materials depends on the amount of additives and the grinding time of the raw mixture. The technological parameters of obtaining heavy concretes using nephrite were determined.

Summary. Thus, substandard nephrite is a promising raw material for production of new types of building materials. Its involvement in production turnover will allow extracting additional profit in processing nephrite-containing raw materials, as well as minimizing the negative impact of mining enterprises on the environment. In addition, the disposal of substandard nephrite prevents its plunder and involvement in the illegal trafficking.

Key words:

Mining waste, substandard nephrite, gravel, building materials, compressive strength.

The investigations were performed as part of state programs BINM SB RAS, no. AAAA-A17-117021310253-8 and GIN SB RAS, no. AAAA-A17-117011650012-7

REFERENCES

- Emmanuel A.Y., Jerry C.S., Dzigbodi D.A. Review of environmental and health impacts of mining in Ghana. *Journal of Health and Pollution*, 2018, vol. 8, no. 17, pp. 43–52.
- Jain M.K., Das A. Impact of mine waste leachates on aquatic environment: a review. *Current Pollution Reports*, 2017, vol. 3, pp. 31–37. DOI: 10.1007/s40726-017-0050-z
- Wellen C., Shatilla N.J., Carey S.K. The influence of mining on hydrology and solute transport in the Elk Valley, British Columbia, Canada. *Environmental Research Letters*, 2018, vol. 13, 074012. DOI: 10.1088/1748-9326/aaca9d
- Tayebi-Khorami M., Edraki M., Corder G., Golev A. Re-thinking mining waste through an integrative approach led by circular economy aspirations. *Minerals*, 2019, vol. 9, no. 5, pp. 286. DOI: 10.3390/min9050286
- Carvalho F.P. Mining industry and sustainable development: time for Change. *Food and Energy Security*, 2017, vol. 6, no. 2, pp. 61–77. DOI: 10.1002/fes3.109
- Barman S.K., Tiwari S.K. Serpentinites: a byproduct of ophiolite quarries for regional development: a case study of South Andaman Island, Bay of Bengal. *International Journal of Multidisciplinary Research and Development*, 2016, vol. 3, Iss. 9, pp. 190–196.
- Carmignano O.R.D.R., Vieira S.S., Brandão P.R.G., Bertoli A.C., Lago R.M. Serpentinites: mineral structure, properties and technological applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2020, vol. 31, no. 1, pp. 2–14. DOI: 10.21577/0103-5053.20190215
- Zevenhoven R., Slotte M., Koivisto E., Erlund R. Serpentine carbonation process routes using ammonium sulfate and integration in industry. *Energy Technology*, 2017, vol. 5, pp. 945–954. DOI: 10.1002/ente.201600702

9. Farhang F., Rayson M., Brent G., Hodgins T., Stockenhuber M., Kennedy E. Insights into the dissolution kinetics of thermally activated serpentine for CO₂ sequestration. *Chemical Engineering Journal*, 2017, vol. 330, pp. 1174–1186.
10. Pasquier L.C., Mercier G., Blais J.F., Cecchi E., Kentish S. Reaction mechanism for the aqueous-phase mineral carbonation of heat-activated serpentine at low temperatures and pressures in flue gas conditions. *Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 48, no. 9, pp. 5163–5170. DOI: 10.1021/es405449v
11. Lee J.-K., Soh J.-S. Performance of magnesia cement using MgCO₃ and serpentine. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2016, vol. 53, no. 1, pp. 116–121. DOI: 10.4191/kcers.2016.53.1.116
12. Ouda A.S. Development of high-performance heavy density concrete using different aggregates for gamma-ray shielding. *Progress in Nuclear Energy*, 2015, vol. 79, pp. 48–55.
13. Suzuki A., Iida T., Moriizumi J., Sakuma Y., Takada J., Yamasaki K., Yoshimoto T. Trace elements with large activation cross section in concrete materials in Japan. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2001, vol. 38, no. 7, pp. 542–550. DOI: 10.1080/18811248.2001.9715065
14. Denisov A. Radiation changes in serpentine concretes of «dry» radiation shield in nuclear power plants. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 365, 032028. DOI: 10.1088/1757-899X/365/3/032028
15. Petrounias P., Giannakopoulou P.P., Rogkala A., Stamatis P.M., Tsikouras B., Papoulis D., Lampropoulou P., Hatzipanagiotou K. The influence of alteration of aggregates on the quality of the concrete: a case study from serpentinites and andesites from Central Macedonia (North Greece). *Geosciences*, 2018, vol. 8, no. 4, pp. 115. DOI: 10.3390/geosciences8040115
16. Pustovgar A.P., Lukutsova N.P., Ustinov A.G. Study of the properties of fine-grained concrete modified by the nanodisperse serpentine additive. *Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering*, 2013, no. 3, pp. 155–162. In Rus.
17. Nemat S., Ramezani A., Emami S.M. Possible use of waste serpentine from Abdasht chromite mines into the refractory and ceramic industries. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, Iss. 16, pp. 18479–18483. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.08.184
18. Nemat S., Ramezani A., Emami S.M. Recycling of waste serpentine for the production of forsterite refractories: the effects of various parameters on the sintering behavior. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2019, vol. 55, Iss. 2, pp. 425–431.
19. Carmignano O.R.D.R., Carvalho C.F. Comparison between bentonite and serpentine in the production process of iron ore pellets. *Metallurgy and materials*, 2014, vol. 67, no. 1, pp. 47–53.
20. Vlasenko V.P., Osipov A.V., Kostenko V.V. The composition and properties of the serpentine rock and the possibility of using it as a meliorant of soils. *Agrochemical Herald*, 2019, no. 4, pp. 28–31. DOI: 10.24411/0235-2516-2019-10054 In Rus.
21. Ballotin F.C., Santos W.O., Mattiello E.M., Carmignano O., Teixeira A.P.C., Lago R.M. Potential slow release fertilizers based on K₂MgSiO₄ obtained from serpentine. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2020, vol. 31, no. 4, pp. 653–661. DOI: 0.21577/0103-5053.20190229
22. Peredaran Y.V., Usoltseva I.O., Krasnoschekova D.V. The core technology of obtaining magnesium oxide from serpentine. *Polzunovskiy Vestnik*, 2019, no. 2, pp. 123–127. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2019.02.024 In Rus.
23. Sirota V., Selemenev V., Kovaleva M., Pavlenko I., Mamunin K., Dokalov V., Yaprntsev M. Preparation of crystalline Mg(OH)₂ nanopowder from serpentine mineral. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2018, vol. 28, Iss. 3, pp. 499–503. DOI: 10.1016/j.ijmst.2017.12.018
24. Sierra C., Chouinard S., Pasquier L.C., Mercier G., Blais J.F. Feasibility study on the utilization of serpentine residues for Mg(OH)₂ production. *Waste Biomass Valor*, 2018, vol. 9, pp. 1921–1933. DOI 10.1007/s12649-017-9926-9
25. Arce G.L.A.F., Neto T.G.S., Ávila I., Luna C.M.R., dos Santos J.C., Jr J.A.C. Influence of physicochemical properties of Brazilian serpentinites on the leaching process for indirect CO₂ mineral carbonation. *Hydrometallurgy*, 2017, vol. 169, pp. 142–151. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.01.003
26. Malyshev A.V., Kislov E.V. Petrologo-geokhimicheskie aspekty Kholbyn-Khairkanskogo giperbazitovogo plutona (Vostochny Saian) [Petrological-geochemical issues of the Kholbyn-Khairkhan ultramafic pluton, Eastern Sayan]. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov–2017. Differentsiatsiya i prichiny raznoobraziya rudnykh mestorozhdenii. Nauchnoe izdanie* [Metallogeny of ancient and modern oceans–2017. Differentiation and reasons of diversity of ore deposits. Scientific edition]. Miass, IMin UB RAS, 2017, pp. 221–224.
27. Malyshev A.V., Kislov E.V. Geologiya Ulan-Khodinskogo mestorozhdeniya apoultramafitovogo nefrita (yugo-vostochnaya chast Vostochnogo Sayana) [Geology of the Ulan Khoda nephrite deposit in the southeastern part of East Sayan]. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov–2015. Mestorozhdeniya okeanicheskikh struktur: geologiya, mineralogiya, geokhimiya i usloviya obrazovaniya. Nauchnoe izdanie* [Metallogeny of ancient and modern oceans–2015. Mineral Deposits of Oceanic Structures: Geology, Mineralogy, Geochemistry, and Formation Conditions. Scientific edition]. Miass, IMin UB RAS, 2015, pp. 220–223.
28. Portnov A.M., Dronova N.D. Unique nephrite. *Priroda*, 2016, no. 12, pp. 18–23. In Rus.
29. Golik V.I., Komashchenko V.I., Rasorenov Yu.I. Activating components of hardening mixtures by underground mining ores. *Izvestiya Tula State University*, 2017, vol. 3, pp. 113–123. In Rus.
30. Burenina O.N., Davydova N.N., Andreeva A.V., Savvinova M.E. Influence of a way of crushing on activity of ingredients of concrete mix. *Scientific Journal of KubSAU*, 2015, no. 111 (07), Available at: <http://ej.kubagro.ru/2015/07/pdf/70.pdf> (accessed 11 February 2020). In Rus.
31. Prikhodov D.A., Baranov V.N., Nikiforova E.M., Gilmanshina T.R. Study of influence at physical and mechanical properties at activating of Portland cement. *Fundamental Research*, 2016, no. 11, pp. 938–943. In Rus.

Received: 26 December 2019.

Information about the authors

Liudmila I. Khudyakova, Dr. Sc., senior researcher, Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Evgeniy V. Kislov, Cand. Sc., head of the laboratory, Geological institute Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Pavel L. Paleev, Cand. Sc., researcher, Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Alexey V. Malyshev, engineer, Geological Institute Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

УДК 553.08, 552.514

Se-Pd-Ag И Th-REE МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД ЭКЗОКОНТАКТОВОЙ ЗОНЫ МАССИВА ТАШЛЫ-ТАУ ХУДОЛАЗОВСКОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ): УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ИСТОЧНИКИ ВЕЩЕСТВА

Рахимов Ильдар Рашитович¹,
rigel92@mail.ru

Анкушева Наталья Николаевна²,
ankusheva@mail.ru

Холоднов Владимир Васильевич³,
holodnov@igg.uran.ru

¹ Институт геологии УФИЦ РАН,
Россия, 450077, г. Уфа, ул. К. Маркса, 16/2.

² Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН,
Россия, 456317, г. Миасс, Ильменский заповедник, 1.

³ Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН,
Россия, 620016, г. Екатеринбург, ул. Ак. Вонсовского, 15.

Актуальность. Экзоконтактовые породы рудоносных массивов худолазовского дифференцированного комплекса практически не изучены на предмет геохимических характеристик и рудной минерализации.

Цель: минералого-геохимическая характеристика пород экзоконтактовой зоны массива Ташлы-Тау и оценка состава и РТ-параметров минералообразующего флюида.

Методы: полевые геологические работы, оптическая и электронная микроскопия, рентгеноспектральный (EDS и WDS) анализ состава минералов, XRF и ICP MS анализ химического состава пород.

Результаты. Впервые в экзоконтактовых породах массивов худолазовского комплекса обнаружена Co-Pd-Ag и Th-REE минерализация, представленная самостоятельными минеральными фазами Fe-Ni-кобальтина, Fe-Co-герсдорфита, майчнерита, гессита, монацита. Выделены зоны дальнего и ближнего экзоконтакта рудоносного массива Ташлы-Тау, различающиеся по степени метаморфизма и метасоматоза вмещающих его песчаников. В зоне ближнего экзоконтакта развиты кварц-кальцитовые жилы, несущие Co-Pd-Ag минерализацию. В сульфидарсениде обнаружена примесь Pd (до 0,44 %), прямо коррелирующая с содержанием Ni. Кварцевые и кварц-хлорит-полевошпатовые жилы зон ближнего и дальнего экзоконтакта несут рассеянную Th-REE минерализацию. Кроме того, в кварцевых жилах поздней генерации были обнаружены зёрна гётит-гематитового состава, содержащие примеси Pd (до 0,17–0,32 %) и Rh (до 0,03 %). Установлено, что источником Co-Pd-Ag минерализации вмещающих пород является сам массив Ташлы-Тау, породы и руды которого на постмагматическом этапе были переработаны гидротермальным флюидом. В качестве источника Th-REE минерализации экзоконтактовой зоны предполагаются породы биягодинской свиты (песчаники с глинистым цементом). По данным термобарогеохимии ранние сульфидно-кварцевые и поздние сульфидно-кварц-карбонатные жилы отлагались при остывании единого гидротермального Na-K-Mg-хлоридного флюида при температуре от 370–320 до 280–250 °С и его разбавлении от 10,6 до 6 мас. %, соответственно.

Ключевые слова:

Экзоконтактовая зона, минералогия, литология, литохимия, кобальтин-герсдорфитовый твёрдый раствор, монацит, кварц, кальцит, флюидные включения.

Введение

Худолазовский дифференцированный комплекс стал широко известен в геологической литературе с 60–70-х гг. XX в. после проведения поисково-разведочных работ на медно-никелевые руды [Бучковский и др., 1974ф]. В результате был выявлен ряд рудопроявлений с общими запасами Cu+Ni+Co 570–590 тыс. т.

В начале 1980-х гг. при детальном петрографическом изучении было выявлено значительное влияние постмагматических процессов на формирование сульфидной минерализации [1], однако не были установлены минеральные парагенезисы, РТ-условия предполагаемого метаморфизма, свойства гидротермального флюида и другие особенности. К тому же, на тот момент не было известно о наличии благороднометалль-

ной минерализации, связанной с сульфидными рудами. Постепенно, в том числе в связи с заключением о слабом промышленном потенциале руд худолазовского комплекса, интерес к его изучению угас.

Научный интерес в отношении комплекса возродился в последние три года благодаря открытию Pt-Pd минерализации (сперрилит, мончеит, майчнерит, фрудит, садберит, боровскит), локализованной внутри сульфидных фаз (халькопирита, пирротина и реже пентландита) [2, 3]. Детальные минералого-геохимические исследования показали, что платино-металльная минерализация, как и сульфидная, имеет полигенный характер, что связано с гидротермально-метасоматической переработкой рудоносных пород. Это способствовало растворению рудных минералов в нижних рудных зонах массивов, а слагающие их

компоненты выносились и переотлагались как в их верхних частях, так и во вмещающих породах [4]. В результате были сформированы не только новые морфологические типы минералов (амёбовидные, тонкодисперсные, пластинчатые и др.), ассоциирующие с низкотемпературными карбонатами и силикатами, но и новые минеральные фазы (пирит, виоларит, золото, Sb-майчнерит и другие Bi-теллуриды).

Таким образом, проведённые минералогическо-геохимические исследования показали, что экзоконтактовые зоны массивов худолазовского комплекса также являются перспективными на выявление благороднометаллической минерализации. На данном этапе исследований контакто-метасоматическая минерализация наиболее изучена для экзоконтактовой зоны массива *Ташлы-Тау*.

Целью данной работы является детальная минералогическо-геохимическая характеристика пород и руд экзоконтактовой зоны массива *Ташлы-Тау* с оценкой состава и РТ-параметров минералообразующего флюида.

Методы исследования

Лабораторная коллекция образцов из массива *Ташлы-Тау* и вмещающих пород (21 шт.) включала штучные пробы из обнажённых участков массивов и керн скважин 1969–1971 гг. Изучено около 30 шлифов и аншлифов пород и руд на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axioskop 40.

Определение состава силикатных и сульфидных минералов выполнено при помощи электронно-зондового микроанализатора JEOL JXA-8230 в Центре коллективного пользования много-элементных и изотопных исследований Института геологии и минералогии СО РАН (ЦКП МИИ СО РАН, аналитик Е.Н. Нигматулина) в г. Новосибирск. Градуирование осуществлялось по внутренним стандартам, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 30 нА, диаметр пучка 2 мкм.

Электронно-микроскопические исследования рудной минерализации проведены на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega3 LMN также в ЦКП МИИ СО РАН (аналитик М.В. Хлестов). Химический состав минералов определён в режиме EDS с использованием приставки INCA X-MAX 50 mm фирмы Oxford Instruments: напряжение 20 кВ, сила тока 15 нА, вакуум 0,05 Па, диаметр пучка 2 мкм, пределы допускаемой относительной погрешности измерений $\pm 3\%$. В качестве внутреннего стандарта использовался чистый кобальт.

Микроэлементный состав пород определён методом ICP MS на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 Perkin Elmer в ЦКП «Геоаналитик» Института геологии и геохимии УрО РАН (ИГТ УрО РАН, г. Екатеринбург, аналитики Д.В. Киселева и Н.В. Чердниченко). Разложение образцов пород, в зависимости от их состава, проводилось путём кислотного вскрытия как в открытой, так и в закрытой системах. Для работы использовался аргон чистоты 99,998%. Перед началом измерений осуществлялась оптимизация операционных параметров оборудования для достижения максимальной чувствительности ионов M^+ и минимизации сигналов от M^{2+} , MO^+ и

фона в области $m/z=220$. Типичные операционные условия масс-спектрометра ELAN 9000 при мультиэлементном анализе проб следующие: мощность радиочастотного генератора – 1300 Вт, материал конусов интерфейса – платина или никель. Для построения градуировочных зависимостей применялись мультиэлементные стандартные растворы.

Для оценки температур минералообразования, солевого состава рудообразующих растворов флюидные включения в кварце и кальците были проанализированы в микротермокамере TMS-600 (Linkam), позволяющей производить измерения температур фазовых переходов в интервале от -196 до $+600$ °С, с оптическим микроскопом Olympus BX 51 (лаборатория термобарогеохимии Южно-Уральского государственного университета, г. Миасс). Погрешность измерительной аппаратуры составляет $\pm 0,1$ °С в интервале $-20 \dots +80$ °С и ± 1 °С – за пределами этого интервала. Использовалось программное обеспечение LinkSys 32 DV-NC. Солевой состав растворов во включениях оценивался по температурам эвтектик [5]. Концентрации солей в растворах рассчитывались по температурам плавления последних кристаллических фаз по данным [6]. Результаты приведены по 70 измерениям, статистическая обработка выполнена в программе Statistica 12.

Результаты исследований

Краткая геологическая и литологическая характеристика экзоконтактовой зоны массива *Ташлы-Тау*

Массив *Ташлы-Тау* худолазовского дифференцированного комплекса представляет собой шток, сложенный метасоматизированными роговообманковыми плагиоперидотитами и габбро с пойкилоофитовой структурой [3]. В плане интрузия имеет слегка вытянутую форму (длиной до 150 м и шириной до 120 м), мощность по единственной скважине принята за 112 м (рис. 1). Шток локализован на западном крыле Худолазовской мульды среди песчаников нижней подсвиты биягодинской свиты верхнего девона (D_3f-fm). Мощность песчано-кремнистой подсвиты достигает 550–650 м [7]. Падение толщи песчаников в зоне массива *Ташлы-Тау* восточное, угол падения 22° . Породы биягодинской свиты залегают на кремнистых сланцах мукасовской свиты и перекрываются глинисто-терригенными образованиями зилаирской свиты, выполняющими ядро Худолазовской мульды. Породы западного крыла мульды, в том числе и биягодинской свиты, кливажированы, что связано с тектоническими процессами, проявившимися после формирования Худолазовской структуры.

В зоне внедрения интрузии вмещающие породы метаморфизованы (ороговикованы) и прорваны многочисленными жилами кварц-хлорит-полевошпатового и кварцевого (реже кальцит-кварцевого) состава. Характер взаимных пересечений этих жил позволяет выделять ранние и поздние по времени формирования жилы (рис. 2). Мощность экзоконтактовой зоны неравномерная – от 1–3 до 15–20 м, и предварительно установлено, что она увеличивается к западу от интрузии (рис. 1, б, в).

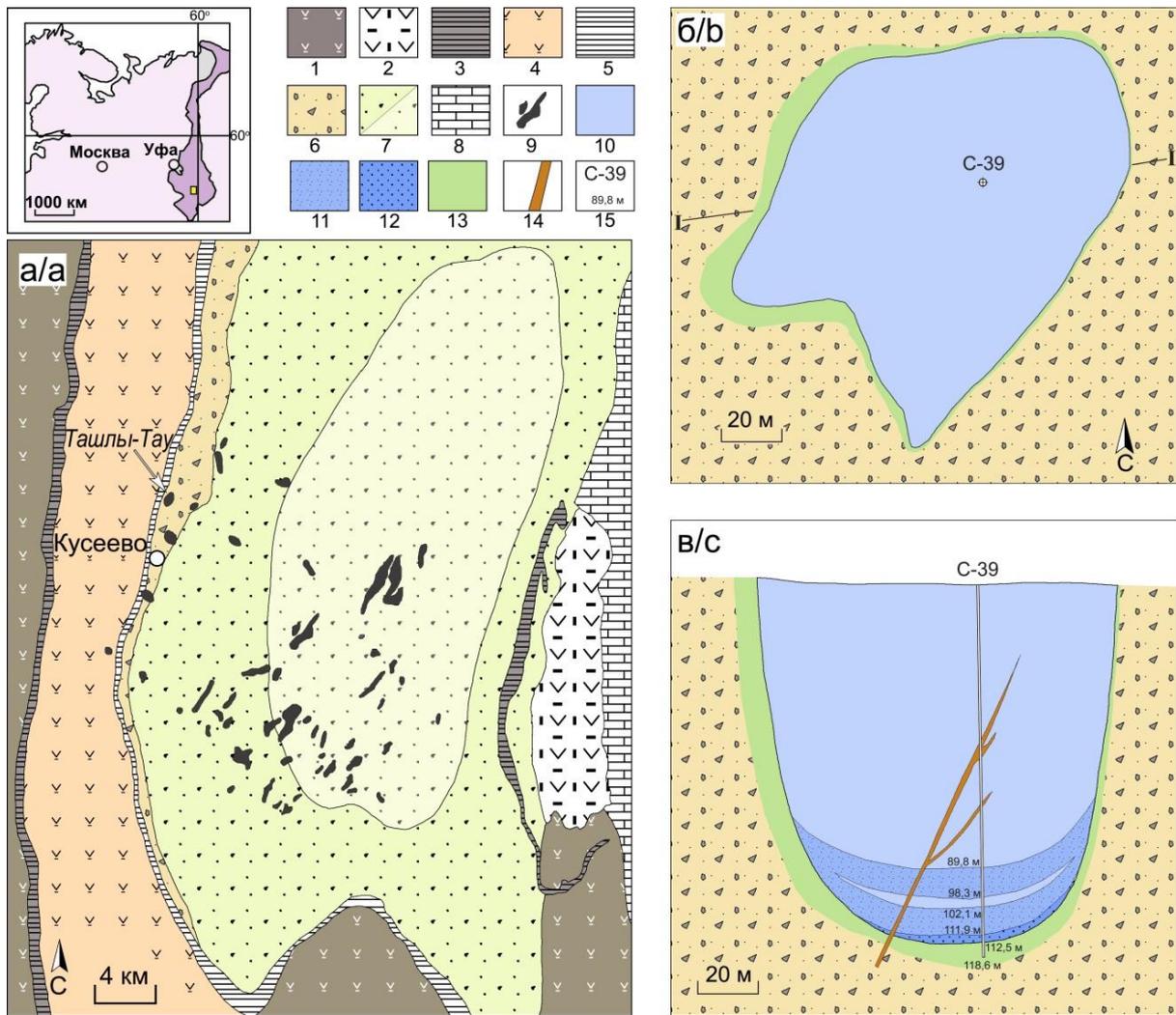


Рис. 1. Схема геологического строения Худолозовской мульды (а) и форма (в плане) массива Ташлы-Тай (б) с геологическим разрезом по линии I-I (в) по [Бучковский и др., 1974ф]. Условные обозначения: 1 – вулканогенные толщи ирендыкской свиты (D_{2ef1}); 2 – вулканогенные толщи карамальташской свиты (D_{2ef2}); 3 – кремнистые отложения ярлыкяповской свиты (D_{2ef2}); 4 – вулканогенно-осадочные толщи улутауской свиты ($D_{2-3zv-f}$); 5 – кремнистые отложения мукасовской свиты (D_{3f}); 6 – вулканогенно-осадочные образования бягодинской свиты (D_{3f-fm}); 7 – флишвидные отложения нижней подсвиты ($D_{3fm_{1-2}}$)/верхней подсвиты ($D_{3fm_{2-C_{1t}}$) зилаирской свиты; 8 – вулканогенно-терригенно-карбонатные отложения берёзовской свиты (C_{1t-v}); 9 – интрузии худолозовского комплекса (C_{1v-s}); 10 – розовообманковые плагиоперидотиты и габбро с редкой сульфидной вкрапленностью; 11 – убогие руды ($Ni < 0,3\%$); 12 – рядовые руды ($Ni 0,3-1\%$); 13 – зона экзоконтакта; 14 – дайки розовообманковых долеритов; 15 – номер скважины и интервалы рудных тел

Fig. 1. Geological scheme of Khudolaz Trough (a) and shape (in the plane view) of Tashly-Tau massif (b) with I-I geological section (c), after [Buchkovskiy et al., 1974f]: 1 – volcanogenic rocks of Irendyk Suite (D_{2ef1}); 2 – volcanogenic rocks of Karamalytash Suite (D_{2ef2}); 3 – siliceous sediments of Yarlykapovo Suite (D_{2ef2}); 4 – volcanogenic-sedimentary rocks of Ulutau Suite ($D_{2-3zv-f}$); 5 – siliceous sediments of Mukas Suite (D_{3f}); 6 – volcanogenic-sedimentary rocks of Biyagoda Suite (D_{3f-fm}); 7 – flyschoid sediments of Early ($D_{3fm_{1-2}}$)/Late ($D_{3fm_{2-C_{1t}}$) Subsuites of Zilair Suite; 8 – volcanic-terrigenic-carbonate sediments of Beryzovskiy Suite (C_{1t-v}); 9 – Khudolaz complex intrusions (C_{1v-s}); 10 – hornblende plagioperidotites and gabbros with disseminated sulfides; 11 – poor ores ($Ni < 0,3\%$); 12 – ordinary ores ($Ni 0,3-1\%$); 13 – exocontact zone; 14 – hornblende dolerite dykes; 15 – borehole numbers and ore body intervals

Песчаники, вмещающие массив Ташлы-Тай в целом являются довольно типичными для бягодинской свиты [8]. Это кварцевые граувакки (рис. 3, а) с содержанием обломков кварца 45 %, кварцитов – 35 %, метавулкани-тов – 15 %, рудных минералов (изменённые титаномаг-

нетит, ильменит, рутил, хромит) – 5 %. Цемент песчаников кремнисто-хлорит-гётит-глинистый порово-плёночного типа, образовавшийся за счёт разложения тефрогенного материала. Редко встречаются обломки кислого плагиоклаза и амфибола (часто хлоритизиру-

ванного). Хлорит иногда образует мелкие жёдоровидные выделения. Материал кластов был достаточно хорошо отсортирован, по крупности породы соответствуют мелко- и среднезернистым песчаникам (0,1–0,4 мм, в среднем 0,2 мм). Однако обломки имеют разную степень окатанности: к примеру, кварцевые зёрна имеют степень окатанности от 0 до 4 (по шкале Л.Б. Рухина).

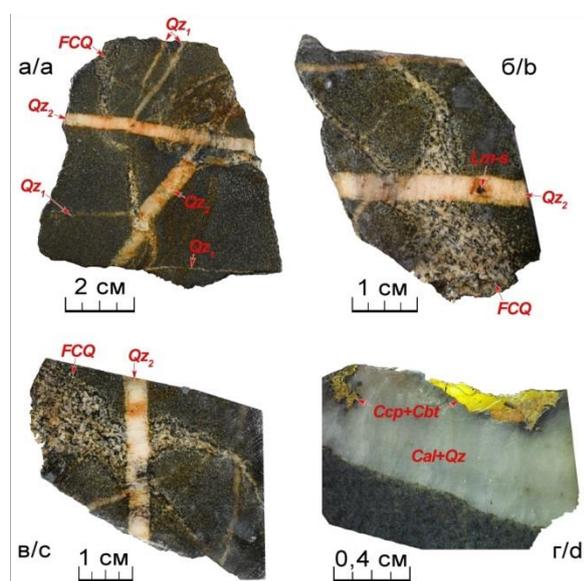


Рис. 2. Примеры соотношений жил кварцевого (Qz_1 и Qz_2 , $Lm-s$ – лимонитизированное Ni-Cu-содержащее сульфидное зерно), кварц-хлорит-полевошпатового (FCQ) и кварц-карбонатного ($CaH+Qz$ с халькопиритом и кобальтином ($Ccp+Cbt$)) состава в метапесчаниках экзоконтактовой зоны массива Ташлы-Тау: а–в) обр. $K_{18-113a}$; г) обр. 3789

Fig. 2. Examples of interaction between quartz (Qz_1 и Qz_2 , $Lm-s$ – limonitized Ni-Cu-containing sulfide grain), quartz-chlorite-feldspar (FCQ) and quartz-carbonate ($CaH+Qz$ with chalcopyrite and cobaltite ($Ccp+Cbt$)) veins in metamorphosed sandstones from exocontact zone of Tashly-Tau massif. Samples: а–с) $K_{18-113a}$; d) 3789

В зоне дальнего эндоконтакта происходит изменение количественных соотношений минералов и структуры песчаников. За счёт кварцитовых и кварцевых обломочных зёрен возникает новообразованный кварц, имеющий сложную морфологию и находящийся в сростании с новообразованным чешуйчатым хлоритом (рис. 3, б). Цемент песчаников, представленный глинистым материалом, а также обломочные зёрна полевых шпатов и магнетита (частично) переходят в новообразованные глинистые фазы, предположительно отвечающие железистым смешаннослойным силикатам. Структура таких пород приобретает черты нематобластовой (как в сланцах) и неравномернозернистой (как в интрузивных породах). Практически весь ильменит превращён в лейкоксен, а по магнетиту образованы гематит и гётит.

В зоне ближнего экзоконтакта развиты роговики, сочетающие неравномернозернистую и лепидобластовую, пойкилобластовую структуры (рис. 3, в, г).

За счёт глинистого матрикса формируются сплошные агрегаты тонкочешуйчатого серицита, а также полевые шпаты – альбит, калиевый полевой шпат. Более того, в этих породах встречаются жилковидные внедрения кварц-хлорит-полевошпатового (FCQ) состава (рис. 3, д), напоминающие мелкие апофизы. Их наличие связывается с образованием внутри метаморфизирующихся толщ песчаников небольших объёмов жидкого флюида (или расплава?), мигрирующего в стороны от габброидного массива. В новообразованных породах сильно сокращается количество кварца, поскольку он переходит в раствор/расплав, из которого образуются маломощные жилы (от 0,5–1 мм до 1–2 см), которыми пронизаны породы всей зоны экзоконтакта. Ближе к интрузивному телу количество жил существенно возрастает. Выявлены две генерации кварцевых жил – ранняя (Qz_1) и поздняя (Qz_2). Ранняя генерация представлена тонкими извилистыми жилами, прорванными жилами FCQ-состава. В свою очередь, более мощные и прямолинейные кварцевые жилы поздней генерации повсеместно секут FCQ жилы (рис. 2, а–в). Морфология жил Qz_2 обусловлена «залечиванием» ими трещин. По всей видимости, этап трещинообразования во вмещающем комплексе был связан с остыванием интрузивного тела. В непосредственной близости от интрузии появляются также смешанные карбонатно-кварцевые и кварц-карбонатные, а также самостоятельные карбонатные жилы (рис. 3, ж), несущие рудную минерализацию (рис. 2, з).

Геохимическая характеристика пород массива Ташлы-Тау и его экзоконтактовой зоны

Породы массива Ташлы-Тау представляют собой магматиты, переходные от ультраосновных к основным, имеющие следующие петрохимические индексы: $Mg\#$ ($100 \times MgO / (FeO_t + MnO + MgO)$) = 42–57, $Al\#$ ($100 \times Al_2O_3 / (FeO_t + MgO)$) = 32–61, Na_2O / K_2O = 1–12. Содержания Ni и Cu в породах варьируют в пределах 0,02–0,05 и 0,01–0,1 % соответственно, а в рудах достигают значений 0,5 % Ni и 2 % Cu.

Неизменённые песчаники характеризуются следующими значениями петрохимических модулей по [9]: гидролизатный модуль ГМ=0,30, алюмокремниевый модуль АМ=0,17, железистый модуль ЖМ=0,69, титановый модуль ТМ=0,06, модуль нормированной щёлочности НКМ=0,32. В зоне экзоконтакта по мере увеличения степени метаморфизма песчаников значения этих модулей возрастают (кроме НКМ): ГМ=0,46–0,65, АМ=0,24–0,33, ЖМ=0,80–0,93, ТМ=0,06–0,09. Величина НКМ снижается до 0,25–0,29. Таким образом, контактово-метасоматические процессы вмещающих песчаников привели к выносу SiO_2 , и Ca и к привносу Al, Ti, Fe, K и S (табл. 1). Из примесных элементов наиболее существенны различия в концентрациях As, Co, Cu, количества которых во вмещающих породах возрастают по мере приближения к интрузии (табл. 1). Приконтактовые роговики обогащены Cu (до 0,4–0,6 %), Ni (до 300 г/т), Co (до 110–125 г/т), As (до 205–699 г/т), Pb (до 30–48 г/т) в сравнении с более удалёнными от интрузии вмещающими породами.

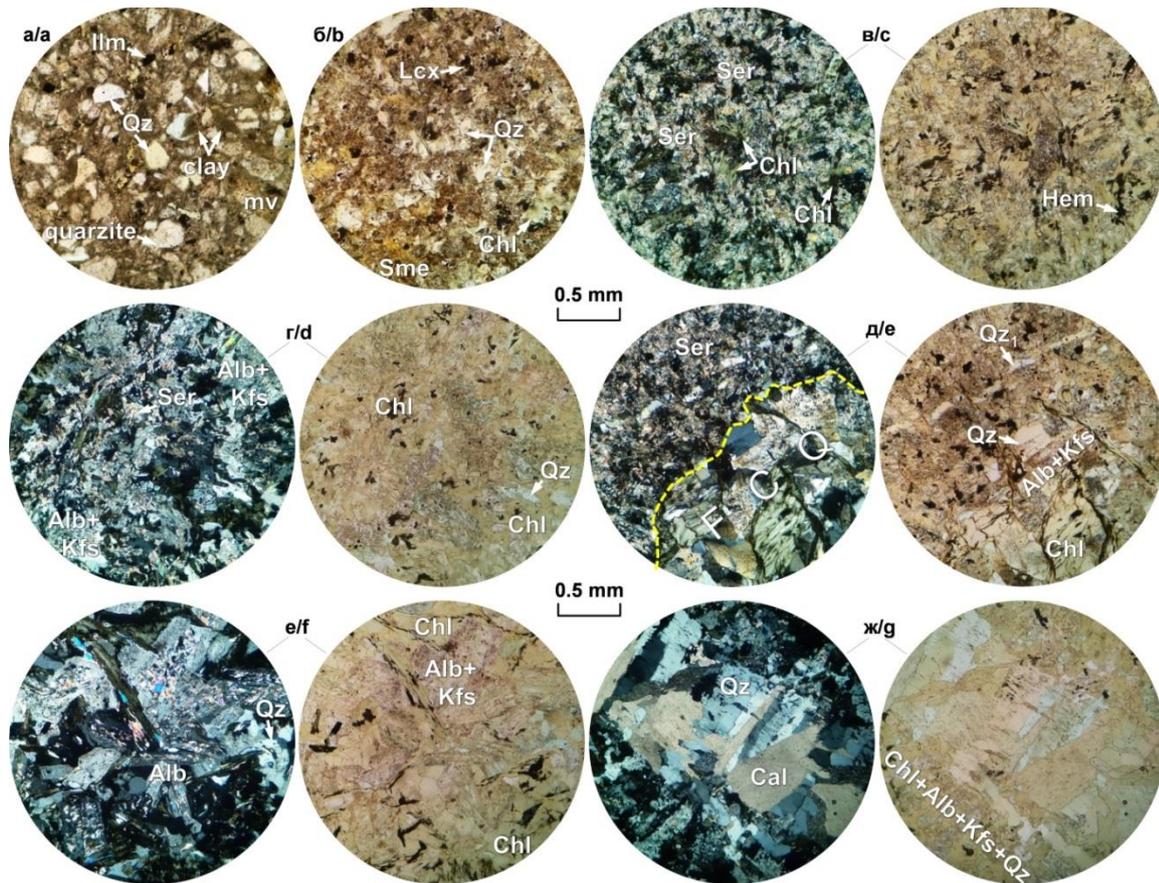


Рис. 3. Вмещающие породы массива Ташлы-Тау (проходящий свет): а) песчаник за пределами зоны экзоконтакта; б) метапесчаник из зоны дальнего экзоконтакта; в) серицит-кварц-хлоритовый роговик (с анализатором/без анализатора); г) серицит-кварц-хлорит-полевошпатовый роговик (с анализатором/без анализатора); д) кварцевая (Qz_1) и кварц-хлорит-полевошпатовая (FCQ) жилы в серицит-кварц-хлоритовом роговике (с анализатором/без анализатора); е) детализация структуры пород кварц-хлорит-полевошпатовой (FCQ) жилы (с анализатором/без анализатора); ж) кварц-карбонатная жила в роговике зоны ближнего экзоконтакта (с анализатором/без анализатора). Примечание: Alb – альбит, Cal – кальцит, Chl – хлорит, clay – глинистый материал, Hem – гематит, Ilm – ильменит, Kfs – калиевый полевой шпат, Lcx – лейкоксен, mv – метавулканик (обломки), Ser – серицит, Sme – смектит, Qz – кварц, quartzite – кварцит (обломки)

Fig. 3. Host rocks of Tashly-Tau massif (transmitted light): a) sandstone out of the exocontact zone; b) metamorphosed sandstone from far exocontact zone; c) sericite-quartz-chlorite horn (XPL/PPL); d) sericite-quartz-chlorite-feldspar horn (XPL/PPL); e) quartz (Qz_1) and quartz-chlorite-feldspar (FCQ) vein in sericite-quartz-chlorite horn (XPL/PPL); f) detail photo of quartz-chlorite-feldspar (FCQ) vein structure (XPL/PPL) (with/without an analyzer); g) quartz-carbonate vein in horn from the near exocontact zone (XPL/PPL). Note: Alb – albite, Cal – calcite, Chl – chlorite, clay – clayey material, Hem – hematite, Ilm – ilmenite, Kfs – K-feldspar, Lcx – leucoxene, mv – metamorphosed volcanicite (clasts), Ser – sericite, Sme – smectite, Qz – quartz, quartzite – quartzite (clasts)

Минералогия пород экзоконтактной зоны

Главными минералами метапесчаников-роговиков являются: кварц, хлорит, глинистые минералы (смектиты), серицит, полевые шпаты (альбит, калиевый полевой шпат). В небольшом количестве, но повсеместно, распространены гидроксиды железа (гётит и др.). В зоне ближнего экзоконтакта широко развит кальцит. В силикатной матрице обнаружены многочисленные новообразованные кристаллы лейкоксенизированного ильменита, титанита, апатита, клиноцоизита.

Кварц представлен обычно изометричными зёрнами размером 0,1–0,3 мм, характеризующимися блоковым и волнистым погасанием в шлифах. Часто они образуют сростки, окружённые кристаллами хлорита

и полевых шпатов (рис. 3, б, г, д). Количество кварца в породах ближнего экзоконтакта не превышает 10–15 об. %, тогда как в метапесчаниках зоны дальнего экзоконтакта оно составляет 25–30 % (до 70 %). По данным микрозондового анализа кварц является «химически чистым», среди выявленных примесей значимы только Fe (0,01–0,05 %) и F (0,05–0,08 %).

Альбит распространён в роговиках зоны ближнего экзоконтакта в виде ксеноморфных или субидiomорфных кристаллов таблитчатого облика в количестве до 12 об. %. В зоне дальнего экзоконтакта альбит развит в основном в составе FCQ жил, где он представлен субидiomорфными призматическими зёрнами (рис. 3, е). Количество анортитового минала в альбите варьирует – $Al_{1,6-6,5}Ab_{92,9-97,9}Or_{0,4-0,6}$.

Таблица 1. Химический состав типовых габброидов массива Ташлы-Тау (№ 6, 7) и вмещающих его пород бягодинской свиты (№ 1–5)

Table 1. Chemical composition of typical gabbroids from Tashly-Tau massif (№ 6, 7) and Byagoda Suite host rocks (№ 1–5)

№ пробы/Samp. No.	K ₁₈ -96	K ₁₈ -97	K ₁₈ -113a	K ₁₈ -113b	3789	3775	3780
Элемент/Element	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	57,34	64,84	49,09	51,24	51,32	42,12	45,47
TiO ₂	0,79	0,7	1,51	1,34	0,95	0,59	0,72
Al ₂ O ₃	13,94	11,24	15,99	15,12	14,06	10,51	13,91
FeO _i	11,54	8,09	14,05	13,65	13,64	17,39	13,02
MnO	0,19	0,13	0,26	0,25	0,24	0,29	0,2
MgO	7	5	7,14	7,43	3,22	15,3	9,92
CaO	0,98	3,43	1,43	1,43	3,84	6,76	8,4
Na ₂ O	3,2	3,2	3,26	3,04	2,8	1,02	2,79
K ₂ O	0,27	0,37	1,22	1	1,24	0,09	0,37
P ₂ O ₅	0,19	0,21	0,24	0,21	0,29	0,25	0,23
SO ₃	0,01	0,01	0,03	0,03	0,95	0,47	0,27
LOI	4,38	1,78	4,90	4,54	6,48	4,6	3,69
Sum	99,84	99	99,11	99,27	99,02	99,37	99
Sc	13	12	18	23	15	15	16
V	90	80	140	140	120	90	90
Cr	180	260	130	150	200	490	250
Co	17	16	20	17	110	80	42
Ni	140	150	220	240	300	600	250
Cu	28	26	90	110	4000	460	210
Zn	50	40	70	70	70	60	50
As	20	4	22	23	205	3	7
Se	0,33	0,43	0,37	0,43	1,9	1,08	0,61
Rb	7	14	21	25	25	3	8
Sr	270	300	260	250	220	130	300
Y	17	17	17	20	19	13	12
Zr	68	82	150	110	130	73	59
Nb	5,5	5,8	10	9	8	2,4	2
Mo	0,22	0,5	0,5	0,4	0,5	0,6	0,4
Ag	0,08	7,7	4,1	2,7	4,2	5,2	0,13
Sb	0,07	0,13	0,13	0,12	0,4	0,1	0,08
Te	0,02	0,02	0,02	0,02	0,7	0,06	0,06
Cs	0,2	0,41	0,7	0,6	1,7	0,5	0,6
Ba	60	100	160	110	150	23	60
La	14	13	12	13	14	6	5
Ce	28	25	25	28	29	13	12
Pr	3,6	3,2	3,1	3,5	3,4	1,8	1,7
Nd	14	13	13	14	14	8	7
Sm	3	2,8	2,7	3	3	1,9	1,8
Eu	0,6	0,8	0,7	0,9	0,9	0,6	0,6
Gd	3	2,9	2,9	3,1	3,2	2,1	2,1
Tb	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
Dy	2,6	2,4	2,6	2,7	2,8	2	2
Ho	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,4	0,4
Er	1,5	1,4	1,6	1,6	1,7	1,2	1,2
Tm	0,2	0,2	0,23	0,24	0,25	0,16	0,16
Yb	1,3	1,3	1,5	1,5	1,6	1,1	1
Lu	0,19	0,19	0,22	0,23	0,24	0,16	0,16
Hf	1,4	1,5	2,5	1,9	2,3	1,2	1,1
Ta	0,29	0,25	0,43	0,43	0,4	0,12	0,12
Pb	3,2	6	10	3	30	1,4	4
Bi	0,03	0,04	0,03	0,02	0,9	0,09	0,07
Th	3,1	2,6	2,3	2,7	3,4	0,7	0,8
U	1	0,8	1,1	1	1,3	0,21	0,24

Примечание: петрогенные в мас. %, микроэлементы в г/т; 1 – породы дальнего экзоконтакта, 2 – неметаморфизованный песчаник, 3–5 – породы ближнего экзоконтакта 6, 7 – габброиды.

Note: the oxides are in wt. %, trace elements are in ppm; 1 – far exocontact rocks, 2 – non-metamorphosed sandstone, 3–5 – near exocontact rocks; 6, 7 – gabbroids.

Калиево-натриевые и калиевые полевые шпаты (КПШ) развиты совместно с альбитом в роговиках зоны ближнего экзоконтакта (до 15 об. %) и в FCQ жилах, образуя призматические кристаллы с сильно корродированными краями (рис. 3, з, е). Их состав значительно варьирует (от анортклаза до чистого ортоклаза) – $Al_{0,7-19,8} Ab_{3,5-68,5} Or_{11,6-94,5}$.

Хлорит является основным и часто единственным магнезиально-железистым силикатом изучаемых пород. Морфология его выделений в породах сильно различается. В метапесчаниках зоны дальнего экзоконтакта хлорит представлен в виде жеодовидных стяжений в смеси с гётитом, ассоциирующих с глинистыми минералами (рис. 3, б, в). В породах зоны ближнего экзоконтакта он образует чешуйчатые кристаллы удлинённой формы (рис. 3, е), а в жилах FCQ-состава встречаются радиально-лучистые агрегаты хлорита. По химическому составу хлорит из близконтактной зоны, ассоциирующий с полевыми шпатами и сульфидовмещающим кальцитом, отвечает рипидолиту ($Fe/(Fe+Mg) > 0,4$) и пикнохлору ($Fe/(Fe+Mg) < 0,4$). В хлорите были выявлены примеси (%): F (0,08–0,19) Cl (0,001–0,01), S (0,002–0,01).

Кальцит широко развит в близконтактных породах, где он образует либо самостоятельные, либо совместные с кварцем жилы (рис. 3, ж). Они часто формируют сложно сросшиеся агрегаты, но в матрице роговиков нередко диагностируются и хорошо оформленные отдельные призматические кристаллы. В более удалённых от зоны контакта породах количество кальцита резко сокращается. Кальцит содержит очень низкие примеси Fe (0,1–0,3 %), Mn (0,2–0,3 %), Mg (< 0,1 %) и практически не содержит F, Cl и S.

Эпидот-клиноцоизит ($Ca_{1,98} (Al_{2,65}, Fe_{0,31})_{2,96} (Si_{2,03}O_7)(SiO_4)O(OH)$, усреднённая формула рассчитана по 6 ан.) встречается обычно внутри кварцкарбонатных жил в виде идиоморфных длиннопризматических кристаллов длиной до 1,5 мм. В эпидоте определены низкие концентрации галогенов (F 0,03–0,2 %, Cl 0,001–0,007%) и серы ($S \leq 0,01$ %).

Апатит встречается с одинаковой частотой в породах зон ближнего и дальнего экзоконтакта, образуя призматические (рис. 4, з) или ксеноморфные (рис. 4, о) кристаллы размером до 0,1–0,3 мм. В изученных образцах встречены два типа апатита: 1) фтористый (F 2–5,5 %, Cl < 0,1 %); 2) условно хлористый (Cl 0,44–0,68%, F < 0,1 %). Оба типа характеризуются низким содержанием серы – < 0,01 %.

В исследуемых экзоконтактных породах были изучены *сульфидные минералы* – халькопирит, пирит, пирротин и пентландит, а также впервые была обнаружена Co-Pd-Ag и REE минерализация. Сульфиды, сульфидарсениды и теллуриды образуют парагенетическую ассоциацию и тесно связаны с кальцитовыми жилами зоны ближнего экзоконтакта. Кварцевые жилы Qz₂ зоны дальнего экзоконтакта, в особенности в местах пересечения ими FCQ жил, содержат относительно крупные (до 1,2 мм) зёрна лимонитизированных (гематит+гётит) сульфидов (рис. 2, б). В таких пластинчатых и жеодовых агрегатах (рис. 4, а, б),

помимо остаточных примесей Cu (0,7–3,6 %) и Ni (0,3–0,7 %), были обнаружены содержания Rh (до 0,03 %) и Pd (до 0,17–0,32 %).

Халькопирит – самый распространённый сульфидный минерал, образующий вытянутые вдоль кальцитовых жил выделения размером до нескольких сантиметров (рис. 2, з). Также он образует самостоятельные или в сростании с пиритом, пирротинном, кобальтином-герсдорфитом жиловидные вкрапления среди зёрен полевых шпатов и хлорита в роговиках (рис. 4, в, д, к). В халькопирите отмечаются примеси Zn (до 0,05 %) и Ni (до 0,02 %).

Пирротин представлен мелкими амёбовидными вкраплениями в силикатной матрице роговиков (рис. 4, в, з), часто находится в сростании с халькопиритом. В пирротине всегда присутствует примесь Ni от 0,42 до 1,05 %.

Пирит встречается в ассоциации с другими сульфидными минералами как в связи с карбонатными жилами, так и внутри кварцевых жил поздней генерации. В первом случае он представлен прожилковыми выделениями (рис. 4, д), во втором – микронными идиоморфными кристаллами (рис. 4, е). Первому типу пирита свойственны низкие примеси Ni (0–0,18 %), тогда во втором типе отмечаются повышенные концентрации Ni (1–2 %).

Пентландит в исследованных породах редок и представлен обычно мелкими зёрнами в сростании с другими сульфидными минералами. Также встречаются и ламели менее никелистого пентландита в пирротине (рис. 4, в, з). В пентландите отмечается постоянная примесь кобальта: в зернистых выделениях его концентрация выше (1,1–2,3 % Co), чем в ламелях (0,7–0,9 % Co).

Галенит образует редкие микронные зёрна в кобальтине-герсдорфите, часто приурочиваясь к трещинам в нём (рис. 4, ж) и в халькопирите. В галените всегда отмечается примесь Se до 1,9 %.

Сульфидарсениды представлены твёрдыми растворами (Co, Ni, Fe)–As–S состава (табл. 2), соответствующая непрерывной изоморфной смеси *Fe-Ni-кобальтина* и *Fe-Co-герсдорфита* (рис. 5) – CGSS (cobaltite-gersdorffite solid solution). В изученных породах они часто встречаются в ассоциации с халькопиритом, но в виде достаточно мелких выделений (в пределах 5–100 мкм). Морфологически они образуют прожилковые или субидиоморфные агрегаты (рис. 4, з, з, м), но изредка встречаются и мелкие идиоморфные кристаллы (рис. 4, и, к). И в тех, и других выделениях была выявлена примесь Pd (до 0,44 %), которая, возможно, обусловлена наличием сложно диагностируемых включений Pd-содержащих минеральных фаз. В нескольких анализах вместе с палладием определялась сурьма (0,34–0,41 %), что может свидетельствовать о нахождении в CGSS мельчайших зёрен садберрита (PdSb). Также в некоторых выделениях CGSS была обнаружена примесь Rh (0,04–0,22 %), которая также, возможно, связана с наличием наноразмерных включений родиевой минеральной фазы. В CGSS также выявлена примесь Te (до 0,02 %) (табл. 2).

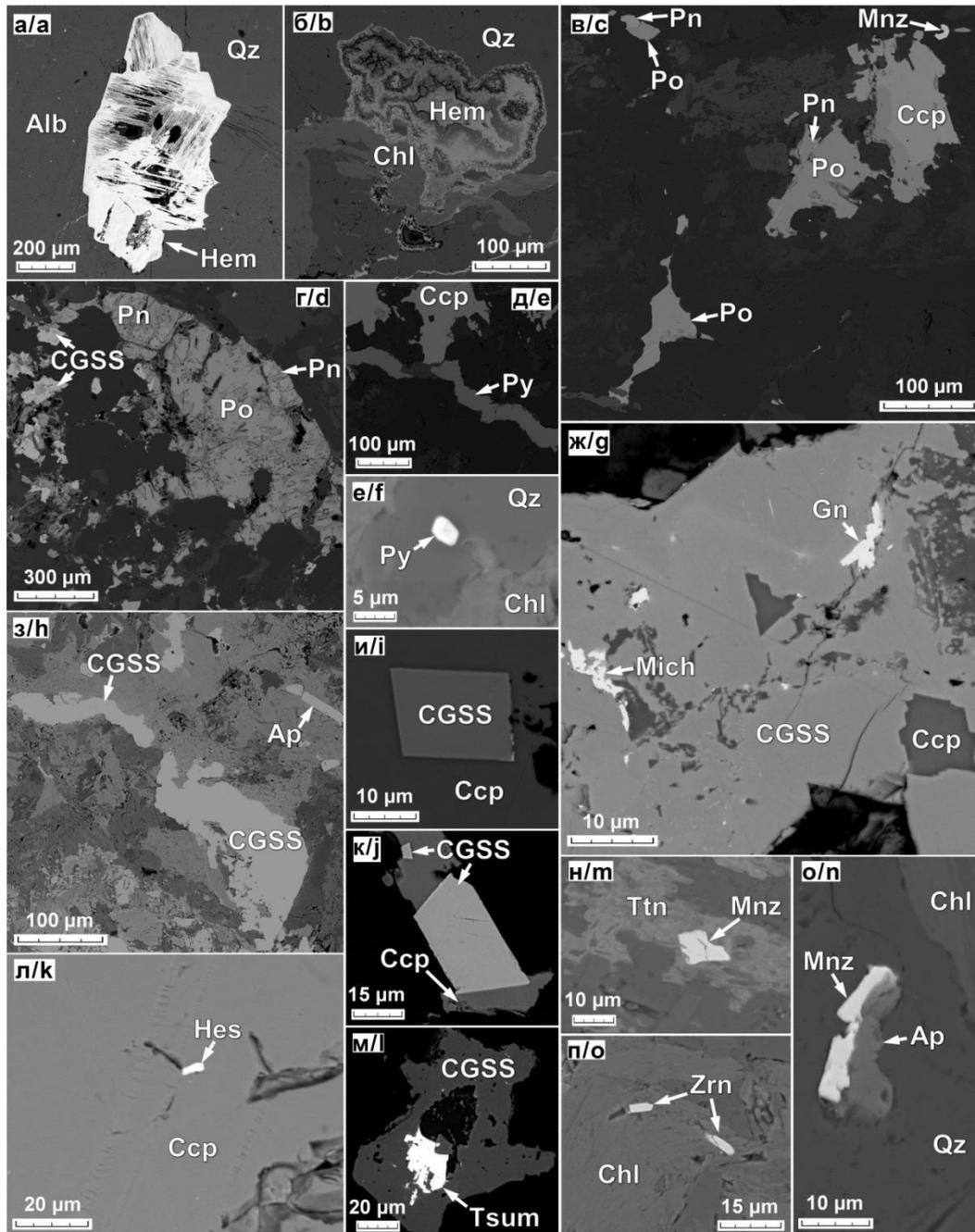


Рис. 4. Сульфидная, Co-Pd-Ag и Th-REE минерализация экзоконтактных пород массива Ташлы-Тау (BSE-изображения): а) зерно гематита с пластинчатой структурой; б) колломорфное выделение гематита; в) ксеноморфные выделения халькопирита (Ccp), пирротина (Po), пентландита (Pn) и зерно монацита (Mnz); г) ксеноморфные выделения пирротина, пентландита и кобальтин-герсдорфитового твёрдого раствора (CGSS); д) жильные выделения халькопирита и пирита (Py); е) зерно пирита; ж) включения майчнерита (Mich) и галенита (Gn) в CGSS; з) жильное выделение CGSS и кристалл апатита (Ap); и, j) идиоформные зёрна CGSS; л) зерно гессита (Hes); м) корродированный кристалл цумоита (Tsum); н) зерно монацита в ассоциации с титанитом (Ttn); о) совместное срастание монацита и апатита; п) зёрна циркона в ассоциации с хлоритом. Обозначения других минералов расшифрованы в подписи к рис. 3

Fig. 4. Sulfide, Co-Pd-Ag and Th-REE mineralization from exocontact rocks of Tashly-Tau massif (BSE-images): a) hematite grain with lamellar structure; b) colloform hematite aggregate; c) anhedral chalcopyrite (Ccp), pyrrhotite (Po), pentlandite (Pn) segregation and monazite (Mnz) grain; d) anhedral pyrrhotite, pentlandite grains and cobaltite-gersdorffite solid solution (CGSS); e) veined chalcopyrite and pyrite (Py); f) pyrite grain; g) michenerite (Mich) and galena (Gn) inclusions in CGSS; h) veined CGSS aggregate and apatite crystal (Ap); i, j) euhedral CGSS grains; k) hessite (Hes) grain; l) tsumoite (Tsum) corroded crystal; m) monazite grain associated with titanite (Ttn); n) intergrowth of monazite and apatite; o) zircon grains associated with chlorite. Other mineral abbreviations see in Fig. 3 caption

Таблица 2. Представительные анализы сульфоарсенидов (CGSS) из экзоконтактовых пород массива Ташлы-Тау
Table 2. Representative analyses of sulfoarsenides (CGSS) from exocontact rocks of Tashly-Tau massif

№ п/п No.	№ пробоанализа Microprobe no.	Fe	Co	Ni	Pd	Sb	Te	As	S	Total	Кристаллохимическая формула (в пересчёте на 3 ат. ед.) Crystal chemical formula (in terms of 3 a.u.)
1	3789 ¹⁻³	7,03	12,16	16,28	—	—	—	45,64	18,88	99,99	(Ni _{0,46} , Co _{0,34} , Fe _{0,21}) _{1,01} As _{1,01} S _{0,98}
2	3789 ¹⁻⁴	6,77	14,36	14,25	—	—	—	45,71	18,92	100,01	(Co _{0,40} , Ni _{0,40} , Fe _{0,20}) _{1,01} As _{1,01} S _{0,98}
3	3789 ¹⁻⁵	6,58	17,26	10,90	—	—	—	44,71	18,62	98,07	(Co _{0,50} , Ni _{0,31} , Fe _{0,20}) _{1,01} As _{1,01} S _{0,98}
4	3789 ³⁻²¹	5,70	19,32	9,78	—	—	—	45,51	19,49	99,81	(Co _{0,54} , Ni _{0,28} , Fe _{0,17}) _{0,99} As _{1,01} S _{1,01}
5	3789 ³⁻²²	5,68	18,93	10,21	—	—	—	45,56	19,43	99,82	(Co _{0,53} , Ni _{0,29} , Fe _{0,17}) _{0,99} As _{1,01} S _{1,00}
6	3789 ³⁻²³	5,93	16,92	12,05	—	—	—	45,59	19,30	99,79	(Co _{0,48} , Ni _{0,34} , Fe _{0,18}) _{0,99} As _{1,01} S _{1,00}
7	3789 ³⁻²⁴	5,95	17,55	11,50	—	—	—	45,62	19,24	99,86	(Co _{0,49} , Ni _{0,32} , Fe _{0,18}) _{1,00} As _{1,01} S _{0,99}
8	3789 ³⁻³²	5,84	17,22	11,97	—	—	—	45,52	19,28	99,84	(Co _{0,48} , Ni _{0,34} , Fe _{0,17}) _{1,00} As _{1,01} S _{1,00}
9	3789 ^{3a-33}	6,09	18,16	11,09	—	—	—	45,13	19,36	99,83	(Co _{0,51} , Ni _{0,31} , Fe _{0,18}) _{1,00} As _{1,00} S _{1,00}
10	3789 ^{3a-34}	6,32	9,88	18,46	0,44	—	—	46,29	18,53	99,92	(Ni _{0,53} , Co _{0,28} , Fe _{0,19}) _{1,00} As _{1,03} S _{0,97}
11	3789 ^{3a-40}	4,66	6,36	23,66	0,38	0,41	—	46,71	17,78	99,96	(Ni _{0,68} , Co _{0,18} , Fe _{0,14}) _{1,01} As _{1,05} S _{0,94}
12	3789 ^{3a-41}	6,23	16,99	12,15	—	—	—	45,46	19,06	99,89	(Co _{0,48} , Ni _{0,34} , Fe _{0,19}) _{1,01} As _{1,01} S _{0,99}
13	3789 ^{3b-45}	6,10	16,19	12,49	—	—	—	45,89	19,20	99,87	(Co _{0,46} , Ni _{0,35} , Fe _{0,18}) _{0,99} As _{1,02} S _{0,99}
14	3789 ^{3b-46}	6,74	7,00	20,57	—	—	—	47,23	18,32	99,85	(Ni _{0,59} , Co _{0,20} , Fe _{0,20}) _{0,99} As _{1,05} S _{0,96}
15	3789 ^{3c-47}	5,05	8,55	20,34	0,28	—	—	47,35	18,20	99,77	(Ni _{0,58} , Co _{0,24} , Fe _{0,15}) _{0,98} As _{1,06} S _{0,96}
16	3789 ^{3c-52}	8,18	8,83	17,31	0,40	—	—	43,67	20,13	98,52	(Ni _{0,49} , Co _{0,25} , Fe _{0,24}) _{0,98} As _{0,97} S _{1,05}
17	3789 ^{4a-53}	5,49	9,22	19,51	0,41	0,34	—	46,33	17,70	99,01	(Ni _{0,57} , Co _{0,27} , Fe _{0,17}) _{1,00} As _{1,06} S _{0,94}
18	3789 ^{4a-54}	6,17	13,10	15,09	—	—	—	45,48	18,51	98,35	(Ni _{0,43} , Co _{0,38} , Fe _{0,19}) _{1,00} As _{1,03} S _{0,98}
19	3789 ^{4a-55}	5,89	10,33	17,53	—	—	—	44,73	18,51	96,99	(Ni _{0,51} , Co _{0,30} , Fe _{0,18}) _{0,99} As _{1,02} S _{0,99}
20	3789 ^{4b-59}	7,24	14,88	12,26	—	—	—	43,77	19,62	97,77	(Co _{0,42} , Ni _{0,35} , Fe _{0,22}) _{0,99} As _{0,98} S _{1,03}
21	3789 ^{4b-60}	5,72	16,19	13,09	—	—	—	45,61	18,95	99,57	(Co _{0,46} , Ni _{0,37} , Fe _{0,17}) _{1,00} As _{1,01} S _{0,99}
22	3789 ^{4b-61}	5,72	15,05	14,27	—	—	—	45,65	18,96	99,64	(Co _{0,43} , Ni _{0,40} , Fe _{0,17}) _{1,00} As _{1,01} S _{0,98}
23	3789 ²⁻⁴	6,62	17,27	11,68	-/-	0,03	0,02	44,87	19,34	100,21	(Co _{0,48} , Ni _{0,33} , Fe _{0,20}) _{1,01} As _{0,99} S _{1,00}
24	3789 ²⁻⁵	5,05	21,67	8,74	-/-	0,01	0,00	44,47	19,24	99,58	(Co _{0,61} , Ni _{0,25} , Fe _{0,15}) _{1,01} As _{0,99} S _{1,00}
25	3789 ²⁻⁶	5,43	21,39	8,54	-/-	0,01	0,01	45,05	19,21	100,52	(Co _{0,60} , Ni _{0,24} , Fe _{0,16}) _{1,01} As _{1,00} S _{0,99}
26	3789 ²⁻⁸	5,43	20,52	8,87	-/-	0,01	0,00	45,94	19,18	100,50	(Co _{0,58} , Ni _{0,25} , Fe _{0,16}) _{0,99} As _{1,02} S _{0,99}
27	3789 ²⁻¹⁵	6,18	16,44	13,11	-/-	0,07	0,02	47,66	19,31	102,82	(Co _{0,45} , Ni _{0,36} , Fe _{0,18}) _{0,99} As _{1,03} S _{0,98}

Примечание: 1–22 – анализы ЭДС, Tescan Vega3; 23–27 – анализы ВДС, JEOL JXA-8230; «-» – ниже предела обнаружения, «-/-» – не определялось

Note: 1–22 – EDS analyses, Tescan Vega3; 23–27 – WDS analyses, JEOL JXA-8230; «-» – below the detection limit, «-/-» – not measured

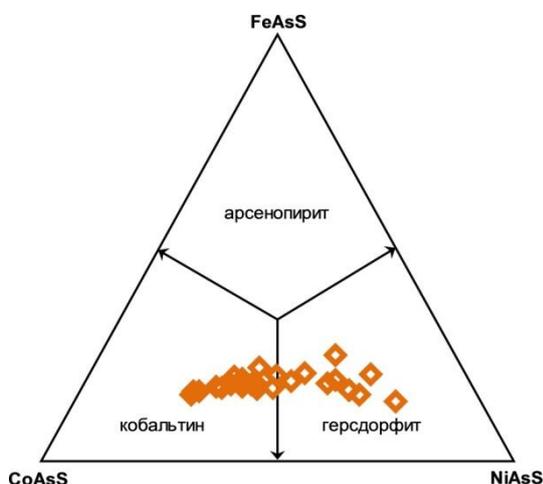


Рис. 5. Диаграмма FeAsS–CoAsS–NiAsS для сульфоарсенидов из экзоконтактовых пород массива Ташлы-Тау

Fig. 5. FeAsS–CoAsS–NiAsS diagram for sulfoarsenides from exocontact rocks of Tashly-Tau massif

Теллуриды образуют микронные включения внутри сульфидных и сульфоарсенидных минералов. Наиболее часто были встречены теллуриды серебра (гессит Ag₂Te) и висмута (цумоит BiTe). Из минералов платиновой группы был обнаружен сурьмяни-

стый майчнерит (Pd(Bi, Sb)Te). Помимо гессита нами обнаружены недиагностируемые (<1 мкм) Ag-содержащие минеральные фазы в сростании с монацитом.

Гессит образует призматические зёрна и найден исключительно внутри халькопирита (рис. 4, л). В гессите часто присутствует примесь Pb (до 2,95–5,71 %) и иногда Cd (0,73–0,84 %).

Цумоит представлен скелетными кристаллами, локализованными вблизи трещин и зон растворения кобальтина (рис. 4, м). Цумоит содержит примеси Pb (до 11 %), Fe (0,50–0,65 %), Co (0,34–0,48 %), Ni (0,73–1,11 %).

Майчнерит встречен в кобальтине в виде скелетных кристаллов (рис. 4, ж), несущих, вероятно, следы растворения гидротермальным флюидом. Содержание Sb составляет 10,07–10,83 %. Кристаллохимическая формула майчнерита рассчитана по 4 анализам (3 ат. ед.): Pd_{0,99} (Bi_{0,61}, Sb_{0,38})_{0,99} Te_{1,02}. Ранее нами было показано, что сурьмянистые майчнериты из сульфидных руд интрузий худолазовского комплекса, предположительно, были образованы в гидротермальную стадию, тогда как первично магматический майчнерит является бессурьмянистым [4].

Ториево-редкоземельная минерализация пород экзоконтакта массива Ташлы-Тау представлена минералами группы монацита. Также в роговиках обнаруже-

ны редкие и очень мелкие зёрна новообразованного циркона.

Монацит образует призматические (рис. 4, н) или скелетные кристаллы размером от 1–2 до 20–30 мкм, локализованные в FCQ и Qz₂ жилах, часто в сростании с апатитом (рис. 4, о). Химический состав минерала отражает наличие разных изоморфных членов ряда монацит (Ce, La, Nd...)[PO₄] – чералит (CaTh[PO₄]₂) – хаттонит (Th[SiO₄]) [10, 11]. Большая

часть представительных анализов (обычно более крупные зёрна) соответствует собственно монациту (табл. 3) со средней эмпирической формулой (REE, Ca, Th)_{1,06} (P, Si)_{0,94} O₄. Также встречаются многочисленные мелкие зёрна, ближе отвечающие по составу хаттониту (анализ № 1, табл. 3). Рентгеноспектральный анализ таких зёрен невозможно провести без захвата матрицы (кварца, полевых шпатов, хлорита и др.).

Таблица 3. Представительные анализы минералов группы монацита из экзоконтактовых пород массива Ташлы-Тай
Table 3. Representative analyses of monazite group minerals from exocontact rocks of Tashly-Tau massif

№ п/п No.	№ пробоанализа Microprobe No.	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	FeO	SrO	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	ThO ₂	Total
1	K ₁₈ -113b ⁻³⁴	7,66	19,28	5,40	1,72	–	–	2,65	3,57	–	3,02	–	–	56,42	99,72
2	K ₁₈ -113b ⁻⁶³	1,21	32,18	1,33	–	1,29	1,36	13,90	29,04	3,33	11,79	2,49	1,09	–	99,00
3	K ₁₈ -113b ⁻⁶⁴	–	32,33	1,23	–	1,68	–	15,19	29,77	2,85	11,85	–	–	3,75	98,64
4	K ₁₈ -113b ⁻⁶⁵	4,01	30,73	1,24	–	1,13	2,91	13,94	26,72	2,45	11,18	–	–	4,08	98,39
5	K ₁₈ -113b ⁻⁶⁶	0,77	33,00	1,96	–	1,22	–	16,14	31,17	3,51	12,21	–	–	–	99,98
6	K ₁₈ -113b ⁻⁶⁷	1,39	33,29	1,37	–	1,69	–	15,71	29,99	–	11,41	–	–	5,16	100,01
7	K ₁₈ -113b ⁻⁶⁹	5,67	28,25	2,11	–	–	3,10	13,84	26,99	2,44	10,66	–	–	5,26	98,32
8	K ₁₈ -113b ⁻⁷⁰	1,33	33,26	1,35	–	1,40	–	15,89	30,40	–	12,44	–	–	3,92	99,99
9	K ₁₈ -113b ⁻⁷¹	–	31,29	1,19	–	1,36	–	14,86	28,97	3,05	11,64	1,33	1,33	4,15	99,17
10	K ₁₈ -113b ⁻⁷²	–	31,95	1,44	–	1,33	–	16,43	30,90	–	12,09	–	–	5,03	99,18
11	3789 ⁻¹⁶	0,92	30,06	0,97	–	–	–	15,21	29,32	3,11	11,87	1,79	0,98	3,99	98,22

Кристаллохимические формулы монацитов были рассчитаны по стехиометрии на 4 атома кислорода (по данным табл. 3):

1. (Th_{0,54}, Ca_{0,24}, Fe_{0,07}, Ce_{0,05}, La_{0,04}, Nd_{0,04})_{0,99} (P_{0,69}, Si_{0,32})_{1,01} O₄,
2. (Ce_{0,40}, La_{0,19}, Nd_{0,16}, Ca_{0,05}, Pr_{0,05}, Sm_{0,03}, Sr_{0,03}, Y_{0,03}, Gd_{0,01})_{0,94} (P_{1,01}, Si_{0,04})_{1,06} O₄,
3. (Ce_{0,42}, La_{0,22}, Nd_{0,16}, Ca_{0,05}, Pr_{0,04}, Sr_{0,04}, Th_{0,03})_{0,96} P_{1,04} O₄,
4. (Ce_{0,36}, La_{0,19}, Nd_{0,15}, Y_{0,06}, Ca_{0,05}, Th_{0,03}, Pr_{0,03}, Sr_{0,02})_{0,89} (P_{0,96}, Si_{0,15})_{1,11} O₄,
5. (Ce_{0,42}, La_{0,22}, Nd_{0,16}, Ca_{0,08}, Pr_{0,05}, Sr_{0,03})_{0,95} (P_{1,02}, Si_{0,03})_{1,05} O₄,
6. (Ce_{0,41}, La_{0,21}, Nd_{0,15}, Ca_{0,05}, Th_{0,04}, Sr_{0,04})_{0,91} (P_{1,04}, Si_{0,05})_{1,09} O₄,
7. (Ce_{0,36}, La_{0,19}, Nd_{0,14}, Ca_{0,08}, Y_{0,06}, Pr_{0,03}, Th_{0,04})_{0,91} (P_{0,88}, Si_{0,21})_{1,09} O₄,
8. (Ce_{0,41}, La_{0,22}, Nd_{0,14}, Ca_{0,05}, Th_{0,03}, Sr_{0,03})_{0,91} (P_{1,04}, Si_{0,05})_{1,09} O₄,
9. (Ce_{0,41}, La_{0,21}, Nd_{0,16}, Ca_{0,05}, Pr_{0,04}, Th_{0,04}, Sr_{0,03}, Sm_{0,02}, Gd_{0,02})_{0,98} P_{1,02} O₄,
10. (Ce_{0,44}, La_{0,23}, Nd_{0,17}, Ca_{0,06}, Th_{0,04}, Sr_{0,03})_{0,97} P_{1,03} O₄,
11. (Ce_{0,42}, La_{0,22}, Nd_{0,17}, Pr_{0,04}, Ca_{0,04}, Th_{0,04}, Sm_{0,02}, Gd_{0,01})_{0,97} (P_{1,00}, Si_{0,04})_{1,03} O₄

Циркон встречается в виде идиоморфных призматических кристаллов длиной до 10–20 мкм в серицит-кварц-хлоритовых роговиках и FCQ-жилах. Иногда зёрна циркона наблюдаются в участках совместно ориентированной структуры вместе с чешуйками хлорита (рис. 4, п).

Условия образования сульфидно-кварц-карбонатных жил

В кварце сульфидно-кварцевых жил из роговиков ближней экзоконтактовой зоны изучены сингенетичные двухфазные флюидные включения, локализованные в центральных частях зёрен и не имеющие видимой связи с трещинами в минерале (рис. 6, а). Они

имеют размеры 10–12 мкм, овальную форму, редко с элементами кристаллографических граней. Газовые вакуоли занимают до 20 % объёма во включении. Включения содержат растворы с температурами эвтектики –22,8 ...–23,8 и –33...–33,9 °С, что свидетельствует о присутствии во флюиде хлоридов Na, K, Mg. Температуры гомогенизации включений в жидкую фазу составляют 320–370 °С с пиками значений на гистограмме, солёность варьирует от 8 до 10,6 мас. % NaCl-экв. с пиками (рис. 6, в).

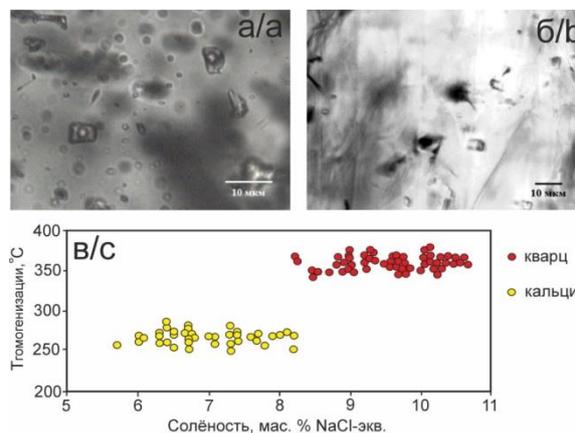


Рис. 6. Флюидные включения в минералах сульфидно-кварц-карбонатных жил: а) в кварце; б) в кальците; в) соотношение температур гомогенизации и солёности включений

Fig. 6. Fluid inclusions in minerals of sulfide-quartz-carbonate veins: a) in quartz; b) in calcite; c) temperature of homogenization vs. salinity plot for inclusions

Кальцит в сульфидно-кварц-карбонатных жилах образует изометричные прозрачные или полупрозрачные зёрна, прожилки или скрытокристаллические

скопления с характерным двупреломлением. В нём также установлены сингенетичные двухфазные флюидные включения, которые расположены согласно направлениям спайности минерала (рис. 6, б). Включения имеют размер 10–15 мкм, изометричную, часто извилистую форму с отростками. Включения образуют группы (по 2–3) с близким соотношением фаз или одиночные включения в центральных частях зёрен кальцита. Газовая вакуоль занимает до 20 % объёма включения. Согласно полученным температурам эвтектики от –31,9 до –33,9 °С, флюид содержит хлориды Mg и Na. Солёность варьирует от 6 до 8 мас. % NaCl-экв. с пиком. Включения гомогенизировались в жидкую фазу при температурах 250–280 °С с пиком (рис. 6, в).

В кварце и кальците были также обнаружены двухфазные вторичные включения, трассирующие мелкие трещины в минералах и имеющие размеры менее 5 мкм, а также однофазные водные включения размером до 5 мкм, которые ассоциируют с двухфазными первичными и псевдвторичными включениями.

Обсуждение результатов

Результаты проведённых исследований показали, что сульфидная, сульфоарсенидная и теллуридная минерализация характерна для роговиков, непосредственно примыкающих к массиву Ташлы-Тау. Они отвечают наиболее высокотемпературной стадии контактово-метаморфических процессов. Рассеянная Th-REE-минерализация развита в метапесчаниках несколько более удалённой экзоконтактовой зоны, а минералы S, As, Te здесь не выявлены, лишь изредка встречается мелкодисперсный пирит. Однако в кварцевых жилах второй генерации (Q₂) обнаружены минералы-гидроксиды железа, содержащие примеси Cu, Ni, S, As, Pd, что свидетельствует о раннем существовании сульфидных, сульфоарсенидных минералов, прежде чем они были замещены. Таким образом, этот факт может отражать наличие резких изменений некоторых условий среды минералообразования.

В исследуемых породах новообразованные гидроксилсодержащие минералы – хлорит, апатит-1, клиноцоизит – обеднены хлором (Cl < 0,1 %) и серой (S < 0,01 %). На основе этих данных можно полагать, что активность хлора в гидротермальном флюиде была низкой (по крайней мере, на ранней стадии), а сера находилась в форме бисульфид-иона (HS⁻) и она главным образом была затрачена на формирование первичных сульфидных и сульфоарсенидных минералов. Позднее, судя по формированию минеральных ассоциаций, равновесных с окисленной средой [12], произошло возрастание активности хлора. Одним из чутких индикаторов условий минералообразующей (в том числе рудообразующей) среды является состав апатита [13]. Предпринятыми исследованиями минералогии экзоконтактовых пород массива Ташлы-Тау предварительно установлено, что фтористый апатит ассоциирует с более ранними по времени формирования сульфидными минералами (Ni-содержащий пирит, халькопирит), а хлористый апатит образует парагенетическую связь с монацитом, предположительно

кристаллизовавшимся позднее. Это хорошо согласуется с известным фактом о лучшей растворимости сульфидов в присутствии хлора [14]. Таким образом, можно констатировать, во-первых, существование двух генераций апатита – фтористой (ранней) и хлористой (поздней), а во-вторых, выявить различие в составе гидротермального флюида на ранней и поздней рудообразующих стадиях.

Для оценки P-T-условий кристаллизации новообразованных силикатных минеральных фаз был использован *хлоритовый геотермомбарометр*. Расчёты были выполнены по методике [15], развивающей ранее опубликованные методы М. Кателино и Э. Джоветта и основанной на модели смешивания в системе MgO–FeO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O среди конечных членов (амезита, клинохлора, дафнита и судонита). Для расчётов использовались анализы чешуйчатых кристаллов хлорита из основной массы приконтактовых роговиков, а также FCQ и Qz₂ жил. Получено 11 пар значений температура–давление, которые укладываются в диапазон 183–235 °С и 6,7–8,1 кбар (среднее 208 °С и 7,4 кбар).

Рудная минерализация пород массива Ташлы-Тау представлена пирротином (60–90 %), халькопиритом (10–20 %) и пентландитом (5–10 %). В незначительном объёме встречаются сфалерит, галенит, кобальтин и минералы элементов платиновой группы – Sb-майчнерит и сперрилит [3]. Таким образом, минеральный состав рудной ассоциации пород самого массива и ближней экзоконтактовой зоны сходен и отличается главным образом лишь соотношениями самих рудных минералов. Более того, составы сульфидных минералов экзоконтактовой зоны очень близки к составам первично-магматических сульфидов в габброидах (по уровню концентраций Ni в пирротине, Co в пентландите). В рудах роговиков, как и в габброидах, тоже можно выделить две генерации пентландита: 1) зернистый высоконикелистый в сростках; 2) пламевидный низконикелистый в ламелях распада моносульфидного твёрдого раствора. Ранее нами было показано, что изменённые первичные или переотложенные вторичные сульфидные фазы существенно различаются по составу примесных элементов [4]. Это даёт основание для предположения о наличии процесса миграции сульфидного расплава из кристаллизующегося интрузивного массива во вмещающие породы по трещинам [16]. В роговиках пирротин имеет подчинённое значение при преобладании халькопирита и существенном количестве минералов кобальтингерсдорфитового ряда. Составы майчнерита из габброидов и роговиков очень близки и характеризуются значительной примесью Sb (11,07–12,35 %). Однако в кобальтинах из сульфидных руд массива ранее не была определена примесь Pd. Природа примеси Pd в сульфоарсенидах экзоконтактовых пород недостаточно ясна. С одной стороны, в ряде случаев в BSE-режиме электронного микроскопа различаются наноразмерные включения Pd-содержащих фаз в CGSS, а с другой – такие включения часто не видны и намечается тенденция, выражающаяся в контроле концентрации палладия содержанием никеля. В большинстве случаев палладий определяется

в тех CGSS, которые обогащены герсдорфитовым минералом (NiAsS). На рис. 7 представлен характер распределения Pd в зависимости от концентраций Fe, Co и Ni в CGSS. В паре Ni–Pd наблюдается достаточно отчётливая положительная корреляция, тогда как в парах Fe–Pd и Co–Pd она слабая отрицательная. Известно, что среди этих элементов палладий наиболее близок по свойствам к никелю, что выражается в развитии изоморфизма в системе Pd–Ni [17, 18].

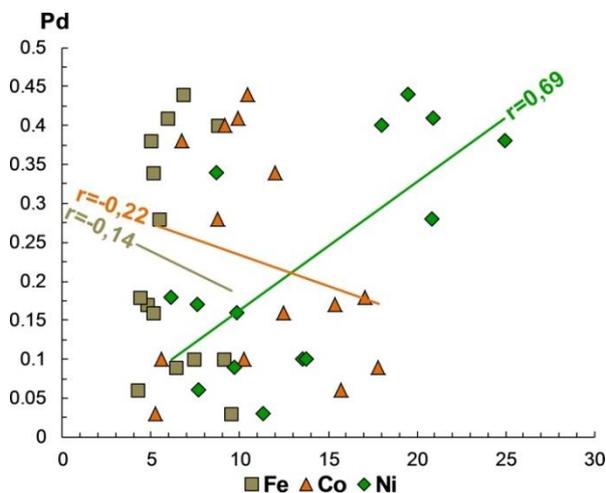


Рис. 7. Диаграмма в координатах «Элемент (Fe, Co, Ni) – Pd» для сульфоарсенидов из экзоконтактных пород массива Ташлы-Тау. Примечание: r – коэффициент корреляции

Fig. 7. «Element (Fe, Co, Ni) – Pd» plot for sulfoarsenides from exocontact rocks of Tashly-Tau massif. Note: r is the correlation coefficient

Вмещающие массив Ташлы-Тау неметаморфизованные породы бягодинской свиты обеднены халькофильными и сидерофильными элементами. В них также не выявлены сульфидные и сульфоарсенидные минералы. Таким образом, источником Co-Pd-Rh-Ag минерализации экзоконтактных пород может являться лишь сам массив Ташлы-Тау, породы и руды которого были существенно переработаны на постмагматическом этапе [3]. Гидротермально-метасоматические изменения руд привели к широкому замещению пирротина пиритом и пентландита виоларитом. Пентландит является основным концентратором Co (до 3–4 %). Гидротермальный флюид вызывал не только замещение первичных минералов вторичными, но и общее сокращение размеров сульфидных выделений, что неизбежно приводило к выносу халькофильных и сидерофильных элементов, являющихся достаточно мобильными при метасоматических процессах [19].

Источником Th-REE-минерализации, вероятно, являются сами терригенные породы бягодинской свиты. Песчаники в среднем в 3–5 раз больше обогащены Th и REE в сравнении с габброидами массива Ташлы-Тау. Торий и редкоземельные элементы, вероятно, при контактовом метаморфизме мобилизовались из глинистых минералов, формировавших цемент метапесчаников бягодинской свиты. Известно, что глинистые минералы могут являться concentra-

торами и редкоземельных, и радиоактивных элементов [20–22].

По данным термобарогеохимических исследований сульфидно-кварцевые жилы отлагались в процессе остывания единого гидротермального раствора (флюида), имеющего комплексный Na-K-Mg-хлоридный состав при температурах не менее 370–320 °С, а более поздние сульфидно-кварц-карбонатные жилы – при 280–250 °С. Солёность флюида также уменьшалась от 10,6 (сульфидно-кварцевые жилы) до 6 мас. % (сульфидно-кварц-карбонатные жилы). Это может быть связано с их смешением с флюидами метаморфических пород, часто сопровождающимся реакциями дегидратации флюида, либо с глубинными флюидами, продуцируемыми соседствующими подогретыми интрузиями. Узкий диапазон изменения температур и солёности растворов свидетельствует об относительно стабильных условиях минералообразования и/или незначительном поступлении новых порций гидротермального флюида в рудообразующую систему.

Полученные данные по Co-Pd-Ag минерализации экзоконтактных пород массива Ташлы-Тау могут быть использованы в решении ряда вопросов, связанных с петрологией и рудной минерализацией других массивов худолазовского комплекса. В частности, в южной части массива Бускун-III авторами были обнаружены приконтактные долеритовые дайки, также несущие Co-Ni-сульфоарсенидную и REE минерализацию. В этом массиве при бурении скважин не были вскрыты рудные тела, что послужило поводом считать его бесперспективным [Бучковский и др., 1974ф], однако новые минералогические данные, представленные в настоящей статье, могут служить одним из критериев, указывающих на потенциальную продуктивность массива Бускун-III.

Заключение

Результаты проведённых исследований позволяют сделать ряд основных выводов:

- внедрение габброидного массива Ташлы-Тау, представляющего собой шток, вызвало метаморфизацию вмещающих песчаников бягодинской свиты с образованием экзоконтактной зоны роговиков мощностью от 1–3 до 15–20 м;
- в зависимости от удалённости вмещающих пород от контакта с интрузивным телом можно выделить зоны ближнего и дальнего экзоконтакта, отличающиеся степенью метаморфизации и метасоматизации пород;
- породы экзоконтактной зоны прорваны многочисленными жилами кварцевого (ранней – Qz1 и поздней – Qz2 генерации), кварц-хлорит-полевошпатового (FCQ) и кварц-кальцитового состава, нередко образующими взаимные пересечения;
- кварц-карбонатные жилы, примыкающие к самому массиву Ташлы-Тау, содержат вкрапленную сульфидную и сульфоарсенидную минерализацию, вмещающие зёрна теллуридов Pd и Ag;

- сульфоарсенидная минерализация представлена изоморфной смесью Fe-Ni-кобальтина и Fe-Co-герсдорфита, содержащей примеси Pd до 0,44 %;
- жилы Qz₂ и FCQ содержат рассеянную Th-REE минерализацию, представленную мелкими зёрнами минералов группы монацита (твёрдые растворы тройной системы монацит–чералит–хаттонит);
- по данным термобарогеохимических исследований сульфидно-кварцевые жилы отлагались в процессе остывания единого гидротермального флюида Na-K-Mg-хлоридного состава при температурах не менее 370–320 °С, более поздние сульфидно-кварц-карбонатные жилы – при 280–250 °С;
- источником Co-Pd-Rh-Ag минерализации являются гидротермально переработанные сульфидно-платинометалльные руды массива Ташлы-Тау;
- источником Th-REE-минерализации могут быть породы биягодинской свиты.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-35-00391) и Государственного задания ИГ УФИЦ РАН по теме № 0252-2017-0012, а также в рамках госбюджетных исследований ИГТ УрО РАН по теме № 0393-2016-0020 (№ госрегистрации АААА-А18-118052590029-6). Термобарогеохимические исследования поддержаны государственным заданием ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (2019–2021 гг.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Салихов Д.Н., Пшеничный Г.Н. Магматизм и оруденение зоны ранней консолидации Магнитогорской эвгеосинклинали. – Уфа: БФАН СССР, 1984. – 112 с.
2. First finds of platinum and palladium minerals in sulfide ores of the Khudolaz intrusive complex (Southern Urals) / I.R. Rakhimov, D.E. Saveliev, V.N. Puchkov, D.N. Salikhov, A.V. Vishnevskiy, A.G. Vladimirov // Doklady Earth Sciences. – 2018. – V. 479. – Iss. 2. – P. 439–442.
3. Минералогия пород и руд интрузии Ташлы-Тау Худолозовского комплекса / И.Р. Рахимов, А.В. Вишневецкий, Ш.Р. Зайлямов, А.В. Михеева // Геология. Известия отделения наук о Земле и природных ресурсов АН РБ. – 2018. – № 25. – С. 77–85.
4. Рахимов И.Р., Савельев Д.Е., Вишневецкий А.В. Сульфидно-платинометаллическая минерализация изменённых габбро массива Малютка худолозовского комплекса: влияние гидротермальных процессов на тип минеральной ассоциации // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2019. – № 275. – С. 15–24.
5. Борисенко А.С. Анализ солевого состава растворов газожидких включений в минералах методом криометрии. Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. – М.: Недра, 1982. – С. 37–46.
6. Bodnar R.J., Vityk M.O. Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Pontignana-Siena, 1994. – P. 117–130.
7. Маслов В.А., Артюшкова О.В. Стратиграфия и корреляция девонских отложений Магнитогорской мегазоны Южного Урала. – Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. – 288 с.
8. Мельничук О.Ю., Фазлиахметов А.М. К вопросу о существовании микроконтинента в позднедевонское время на Среднем Урале. Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. № 20. – Пермь: Пермский госуниверситет, 2017. – С. 148–155.
9. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. – СПб.: Наука, 2000. – 479 с.
10. Ковалёв С.Г., Тимофеева Е.А., Пиндюрина Е.О. Монацитовая минерализация западного склона Южного Урала // Геологический сборник № 8. Информационные материалы. – Уфа: ИГ УНЦ РАН, 2009. – С. 138–144.
11. Сингенетичные циркон, монацит, ксенотим и фторапатит апопикритовых флогопит-магнетитовых гумбеитов Берёзовского месторождения золота, Урал / Э.М. Спиридонов, И.М. Куликова, Н.В. Сидорова, Н.Н. Коротаева, А.Н. Трошкина // Новые данные о минералах. – 2013. – Вып. 48. – С. 37–56.
12. Mountain B.W., Wood S.A. Chemical controls on the solubility, transport, and deposition of platinum and palladium in hydrothermal solutions: a thermodynamic approach // Economic geology. – 1988. – V. 83. – P. 492–510.
13. Холоднов В.В., Бушляков И.Н. Галогены в эндогенном рудообразовании. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 392 с.
14. Wood S.A., Mountain B.W. Thermodynamic constraints on the solubility of platinum and palladium in hydrothermal solutions: reassessment of hydroxide, bisulfide, and ammonia complexing // Economic geology. – 1989. – V. 84. – P. 2020–2028.
15. Lanari P., Wagner T., Vidal O. A thermodynamic model for ditriocahedral chlorite from experimental and natural data in the system MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O: applications to P-T sections and geothermometry // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2014. – V. 167. – P. 268–287.
16. Вишневецкий А.В., Черданцева М. В. Раскристаллизованные капли сульфидного расплава из массива рудный в С-3 Монголии: модельный объект для изучения распределения и форм нахождения элементов-примесей при кристаллизации природных сульфидных жидкостей // VII Сибирская научно-практическая конференция молодых ученых по наукам о Земле (с участием иностранных специалистов): Материалы конференции. – Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2014. – С. 10–11.
17. Platinum-group element distribution in base-metal sulfides of the Merensky Reef from the eastern and western Bushveld Complex, South Africa / I. Osbahr, R. Klemd, T. Oberthür, H. Brätz, R. Schouwstra // Mineralium Deposita. – 2013. – V. 48. – Iss. 2. – P. 211–232.
18. Mineralogical siting of platinum-group elements in pentlandite from the Bushveld Complex, South Africa / M. Junge, R. Wirth, T. Oberthür, F. Melcher, A. Schreiber // Mineralium Deposita. – 2015. – V. 50. – Iss. 1. – P. 41–54.
19. Low temperature alteration of magmatic Ni-Cu-PGE sulfides as a source for hydrothermal Ni and PGE ores: A quantitative approach using automated mineralogy / D.A. Holwell, A. Zeinab, L.A. Warda, D.J. Smith, S.D. Graham, I. McDonald, J.W. Smith // Ore Geology Reviews. – 2017. – V. 91. – P. 718–740.
20. Rare earth distributions in clay minerals and in the clay-sized fraction of the Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma / R.L. Cullers, S. Chaudhuri, B. Arnold, M. Lee, C. Wolf Jr. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1975. – V. 39. – Iss. 12. – P. 1691–1703.
21. REE distribution in the clay fraction of pelites from the southern Apennines, Italy / A. Caggianelli, S. Fiore, G. Mongelli, A. Salvemini // Chemical Geology. – 1992. – V. 99. – Iss. 4. – P. 253–263.
22. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. – Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 382 с.

Поступила 17.06.2020 г.

Информация об авторах

Рахимов И.Р., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории магматизма и метаморфизма Института геологии УФИЦ РАН.

Анкушева Н.Н., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории минералогии рудогенеза Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН.

Холоднов В.В., доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории петрологии магматических формаций Института геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН.

UDC 553.08, 552.514

Co-Pd-Ag AND Th-REE MINERALIZATION OF HOST ROCKS FROM THE EXOCONTACT ZONE OF TASHLY-TAU MASSIF, KHUDOLAZ COMPLEX (SOUTH URALS): ORE SOURCES AND FLUID INCLUSIONS DATA

Ildar R. Rakhimov¹,
rigel92@mail.ru

Natalia N. Ankusheva²,
ankusheva@mail.ru

Vladimir V. Kholodnov³,
holodnov@igg.uran.ru

¹ Institute of Geology UFSC RAS,
16/2, K. Marks street, Ufa, 450077, Russia.

² Institute of Mineralogy SU FSC MG UB RAS,
1, Ilmenskiy Reserve, Miass, 456317, Russia.

³ Institute Geology and Geochemistry UB RAS,
15, Acad. Vonsovskiy street, Ekaterinburg, 620016, Russia.

The relevance of the study is caused by the absence of research of geochemical peculiarities and ore mineralization of exocontact rocks of ore-bearing massifs belonging to Khudolaz layered complex.

The aim of the research is mineralogical and geochemical characteristics of exocontact zone of Tashly-Tau massif and salt composition and PT-parameters of ore-forming fluid.

Analytical methods: geological field works, optical and electronic microscopy, EDS and WDS analyses of minerals compositions, XRF and ICP MS analyses of chemical compositions of rocks.

Results. Co-Pd-Ag and Th-REE mineralization consisted of Fe-Ni-cobaltite, Fe-Co-gersdorffite, michenerite, hessite, and Th-monazite was found in exocontact rocks of Khudolaz complex massifs. We subdivided the far and near exocontact zones of ore-bearing Tashly-Tau massif varying in the grade of sandstones metamorphism and metasomatism. In near exocontact zone, quartz-calcite veins with Co-Pd-Ag mineralization are identified. Sulfoarsenides contain Pd admixture up to 0,44 % correlating with nickel content. Quartz and quartz-chlorite-feldspar veins from near and far exocontacts zones contain disseminated Th-REE mineralization. Also, in late quartz veins, we detected goethite-hematite grains with impurity of Pd (up to 0,17–0,32 %) and Rh (up to 0,03 %). It is determined that the source of Co-Pd-Ag mineralization in host rocks is Tashly-Tau massif which rocks and ores were altered by hydrothermal fluid during the post-magmatic stage. We suppose that the source of Th-REE mineralization of exocontact zone are the rocks of Byagoda Suite (sandstones with clayey cement). According to fluid inclusion data, the earlier sulfide-quartz and late sulfide-quartz-carbonate veins are formed from the same hydrothermal Na-K-Mg-chloride fluid at temperatures from 370–320 up to 280–250 °C diluted from 10,6 up to 6 wt %, respectively.

Key words:

Exocontact zone, mineralogy, lithology, lithochemistry, cobaltite-gersdorffite solid solution, monazite, quartz, calcite, fluid inclusions.

The study is supported by the RFBR (no. 18-35-00391) and the State Contract of IG UFRC RAS (no. 0252-2017-0012) and State budget theme (no. 0393-2016-0020). The fluid inclusion study was supported by State Contract of the Institute of Mineralogy SU FRC MG UB RAS (project for 2019–2021).

REFERENCES

- Salikhov D.N., Pshenichnyi G.N. *Magmatizm i orudnenie zony ranney konsolidatsii Magnitogorskoy evgeosinklinali* [Magmatism and ore mineralization of early consolidation of Magnitogorsk eugenosyncline]. Ufa, BFAS USSR Publ., 1984. 112 p.
- Rakhimov I.R., Saveliev D.E., Puchkov V.N., Salikhov D.N., Vishnevskiy A.V., Vladimirov A.G. First finds of platinum and palladium minerals in sulfide ores of the Khudolaz intrusive complex (Southern Urals). *Doklady Earth Sciences*, 2018, vol. 479, Iss. 2, pp. 439–442.
- Rakhimov I.R., Vishnevskiy A.V., Zaylyamov Sh.R., Mikheeva A.V. The mineralogy of rocks and ores from Tashly-Tau intrusion, Khudolazovsky complex. *Geology. The bulletin of Department of Earth Science and Resources AS BR*, 2018, no. 25, pp. 77–85. In Rus.
- Rakhimov I.R., Saveliev D.E., Vishnevskiy A.V. Sulfide-platinum mineralization of altered gabbro from Malutka massif, Khudolazovsky complex: the influence of hydrothermal processes on mineral assemblage type. *Bulletin of the Institute of Geology KSC UB RAS*, 2019, no. 275, pp. 15–24. In Rus.
- Borisenko A.S. *Analiz solevogo sostava rastvorov gazovo-zhidkikh vklucheniy v mineralakh metodom kriometrii. Ispolzovanie metodov termobarogeokhimii pri poiskakh i izuchenii rudnykh mestorozhdeniy* [The analysis of fluid inclusion salt compositions in minerals by cryometry method. The application of thermobarogeochimistry methods for ore deposit prospecting and researchers]. Moscow Nedra Publ., 1982. pp. 37–46.
- Bodnar R.J., Vityk M.O. *Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. Fluid inclusions in minerals: methods and applications*. Pontignana-Siena, 1994, pp. 117–130.
- Maslov V.A., Artyushkova O.V. *Stratigrafiya i korrelyatsiya devonskikh otlozheniy Magnitogorskoy megazoni Yuzhnogo Urala* [Stratigraphy and correlation of Devonian sediments of Magnitogorsk megazone, Southern Urals]. Ufa, DesignPolygraphService Publ., 2010. 88 p.
- Melnichuk O.Yu., Fazliakhmetov A.M. K voprosu o sushchestvovanii mikrokontinenta v pozdnedevonskoe vremya na Srednem Urale. *Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii* [About the existence of microcontinent in Late Devonian at the

- Middle Urals. The issues of mineralogy, petrography and metallogeny]. *Nauchnye chteniya pamyati P.N. Chirvinskogo* [Scientific Conference in memory of P.N. Chirvinsky]. Perm, Perm University Publ., 2017. pp. 148–155.
9. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Osnovy litokhimii* [The Lithochemistry]. St-Petersburg, Nauka Publ., 2000. 479 p.
 10. Kovalyov S.G., Timofeeva E.A., Pindyurina E.O. Monatsitovaya mineralizatsiya zapadnogo sklona Yuzhnogo Urala [Monazite mineralization from the Western slope of the Southern Urals]. *Geologicheskiy sbornik № 8. Informatsionnye materialy* [Geological Bulletin № 8. Informational materials]. Ufa, IG USC RAS Publ., 2009. pp. 138–144.
 11. Spiridonov E.M., Kulikova I.M., Sidorova N.V., Korotaeva N.N., Troshkina A.N. Syngenetic zircon, monazite, xenotime, and F-apatite from apopicitic phlogopite-magnesite goumbeites of Beresovsky gold deposit, Urals. *New data about minerals*, 2013, vol. 48, pp. 37–56. In Rus.
 12. Mountain B.W., Wood S.A. Chemical controls on the solubility, transport, and deposition of platinum and palladium in hydrothermal solutions: a thermodynamic approach. *Economic geology*, 1988, vol. 83, pp. 492–510.
 13. Kholodnov V.V., Bushlyakov I.N. *Galogeny v endogenom rudoobrazovanii* [Halogens in endogenic ore formation]. Ekaterinburg, UB RAS Publ., 2002. 392 p.
 14. Wood S.A., Mountain B.W. Thermodynamic constraints on the solubility of platinum and palladium in hydrothermal solutions: reassessment of hydroxide, bisulfide, and ammonia complexing. *Economic geology*, 1989, vol. 84, pp. 2020–2028.
 15. Lanari P., Wagner T., Vidal O. A thermodynamic model for dioctahedral chlorite from experimental and natural data in the system MgO–FeO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O: applications to P–T sections and geothermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2014, vol. 167, pp. 268–287.
 16. Vishnevskiy A.V., Cherdantseva M.V. Raskristallizovannyye kapli sulfidnogo rasplava iz massiva Rudnyi v S-Z Mongolii: modelnyi obekt dlya izucheniya raspredeleniya i form nakhozheniya elementov-primesei pri kristallizatsii prirodnikh sulfidnykh zhidkostey [Crystallized sulfide melt drops of Rudny massif, NW Mongolia: a model to study the distribution and forms of these elements during the crystallization of natural sulfide liquids]. *Materialy VII Sibirskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii molodykh uchenykh po naukam o Zemle* [Call for Papers of VII Youth Siberian Scientific-Practical Conference on Earth Sciences]. Novosibirsk, IGM SB RAS Publ., 2014. pp. 10–11.
 17. Osbahr I., Klemd R., Oberthür T., Brätz H., Schouwstra R. Platinum-group element distribution in base-metal sulfides of the Merensky Reef from the eastern and western Bushveld Complex, South Africa. *Mineralium Deposita*, 2013, vol. 48, Iss. 2, pp. 211–232.
 18. Junge M., Wirth R., Oberthür T., Melcher F., Schreiber A. Mineralogical siting of platinum-group elements in pentlandite from the Bushveld Complex, South Africa. *Mineralium Deposita*, 2015. vol. 50, Iss. 1, pp. 41–54.
 19. Holwell D.A., Zeinab A., Warda L. A., Smith D.J., Graham S.D., McDonald I., Smith J.W. Low temperature alteration of magmatic Ni-Cu-PGE sulfides as a source for hydrothermal Ni and PGE ores: a quantitative approach using automated mineralogy. *Ore Geology Reviews*, 2017, vol. 91, pp. 718–740.
 20. Cullers R.L., Chaudhuri S., Arnold B., Lee M., Wolf C.Jr. Rare earth distributions in clay minerals and in the clay-sized fraction of the Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1975, vol. 39, Iss. 12, pp. 1691–1703.
 21. Caggianelli A., Fiore S., Mongelli G., Salvemini A. REE distribution in the clay fraction of pelites from the southern Apennines, Italy. *Chemical Geology*, 1992, vol. 99, Iss. 4, pp. 253–263.
 22. Grigoriev N.A. *Raspredelenie khimicheskikh elementov v verkhney chasti kontinentalnoy kory* [Distribution of chemical elements in the upper part of the continental crust]. Ekaterinburg, UB RAS Publ., 2009. 382 p.

Received: 17 June 2020.

Information about the authors

Ildar R. Rakhimov, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Geology UFRC RAS.

Natalia N. Ankusheva, Cand. Sc., researcher, Institute of Mineralogy SU FRC MG UB RAS.

Vladimir V. Kholodnov, Dr. Sc., main researcher, Institute of Geology and Geochemistry UB RAS.

UDC 621.181

EXERGY PINCH ANALYSIS OF ALL ELEMENTS OF THE BOILER UNIT AND THE BOILER UNIT AS A WHOLE

Vladimir A. Lebedev¹,
lebedev_va@spmi.ru

Ekaterina A. Yushkova¹,
atenoks@mail.ru

¹ St. Petersburg Mining University,
2, 21-st line of Vasilyevsky Island, St. Petersburg, 199106, Russia

The relevance of the research is caused by the need to improve the energy efficiency of heating systems, since all types of fuel are becoming more expensive. In this regard, there is a need to create a method of thermodynamic improvement of heat engineering systems.

The main aim of the research is the creation of a method for improving heating systems, the application of this method on the example of a boiler unit PP-2650-255 GM.

Objects: a direct-flow boiler PP-2650-255 GM, for which a thermodynamic analysis of the processes occurring in individual elements of the boiler – an air heater, economizer, firebox, and superheater – is performed. The article analyzes all heat fluxes on each element of the boiler.

Methods. An exergy method of thermodynamic analysis is used as a research tool. It allows taking into account the energy potential of thermal processes. To date, the most effective method of parametric optimization of heat and power processes is the method of integration of heat flows (pinch method). However, the pinch method is based on a change in flow enthalpy, which does not take into account the qualitative characteristics of energy. In the article, the development of the pinch method continues; flow exergy is used instead of flow enthalpy. Optimization of heat engineering parameters is carried out using an exergy pinch method.

Results. Exergy pinch analysis allows you to identify unused exergy and determine in which part the loss occurs. According to the calculations and the graph, it can be seen that hot flows lost 1503,57 MW of exergy, cold flows took 1295,57 MW of exergy, taking into account cooling of the working fluid by bypass. Thus, 47,9 MW of unused exergy was detected in this boiler unit. The results of the exergy pinch analysis allow us to formulate and justify specific design measures to improve the energy efficiency of the boiler unit. This analysis allows you to effectively use the energy and resources of heating equipment.

Key words:

Energy efficiency, exergy, exergy analysis, heat balance, exergy balance, pinch analysis.

Introduction

Currently, a fully developed approach has been developed to assess the energy efficiency of technical systems. This approach is based on the well-known methods of thermodynamic analysis – energy, entropy and exergy. Each of these methods has well-known advantages, disadvantages, and limitations.

The energy (enthalpy) method of assessing energy efficiency is the most common one. However, this does not take into account the patent of various types of energy and energy resources, since the enthalpy method is based only on the first law of thermodynamics [1, 2].

The valid value of energy and resources can be provided by an exergy method that takes into account the quality of energy and its ability to transform under the conditions of functioning of the studied object [3, 4].

The works of the following authors: D.P. Gokhshtein, V.M. Brodyansky, Y. Shargut, R. Petela, B.S. Sazhina, A.P. Bulekova, A.I. Andryushchenko, Y.M. Rubinstein, M.I. Shchepetilnikova, and others were the theoretical foundation basis of exergy analysis.

Recently, many researchers have focused on exergy analysis of thermal power plants to optimize energy quality.

A.B. Bogdanov in proves [5] that the application of the concepts of exergy and energy allows the classification of the quality of heat and electric energy.

G. Tsatsaronis and P. Moung-Ho [6] were the first to develop the concepts of preventable and inevitable destruction of exergy, which were used to determine the potential for improving the thermodynamic characteristics and economic efficiency of the system.

Many modern scientists consider thermodynamic processes using exergy analysis. They get good results [7, 8].

The theoretical foundations in the field of integration of thermal processes and pinch analysis are presented in the works of B. Lynnhoff, J. Klemesh, L.L. Tovazhnyansky, R. Smith, L.M. Ulieva, P.A., Kapustenko, etc.

To solve the issue of the effectiveness of technical systems, first of all, the issues of thermodynamic optimization of processes occurring in the elements of heat power equipment and in the heat power systems themselves are considered. One of the most effective methods for parametric optimization of heat and power processes is a pinch analysis or a method for integrating thermal processes [9, 10]. One of the main limitations of this method is its orientation toward the enthalpy approach to the analysis and optimization of heat fluxes in the system under consideration.

Jouan Rashidi and D.S. Agapov investigated systems by exergy analysis and pinch analysis [11, 12]. But no one has yet tried to combine these two methods into one.

Thus, it is necessary to develop a method that combines the advantages of the exergy method and the pinch method.

Exergy pinch analysis of the boiler

In the theory of pinch analysis, all heat flows can be divided into two groups. The first group is the flows which require cooling. They are called «Hot streams». The second one is the flows which require heating before further work with them. They are called «Cold streams» [9].

The change in the enthalpy of the flow at various initial and final temperatures is expressed by the formula:

$$dH = C_p \cdot M \cdot dT, \quad (1)$$

where C_p is the specific heat of the flow, J/(kg·K); M is the mass flow rate of the substance flow, kg/s; T is the temperature, K; H is the flow enthalpy, W.

We carry out an exergy analysis of the direct-flow boiler PP-2650-255 GM using the Pinch method.

The direct-flow boiler PP-2650-255 GM is used at powerful thermal power plants in Russia (Surgutskaya

GRES-2, etc.), so we will take this boiler as an example for exergy analysis using the Pinch method.

We analyze heat flows in all elements of the boiler unit: economizer, firebox, convection shaft, convective superheater, secondary superheater, air heater, screen superheater, bypass, discharge and hanging pipes.

In calculations and graphs, instead of flow enthalpy, we will use flow exergy. In our case, we will consider the flue gases that give off heat to be «Hot Streams». The second group of streams will include those streams that need to be heated – «Cold Streams». In this boiler unit, «Cold Streams» is water in the economizer, water in hanging pipes, steam in the walls of the furnace and hearth, heating air from the air heater, etc. Thus, in the boiler unit there are 13 hot streams, and 14 cold streams. The data for 27 streams are presented in the table 1.

Table 1. Boiler parameters

Таблица 1. Параметры котла

Heat flows Тепловые потоки	Initial temperature Температура начальная	Final temperature Температура конечная	Mass flow kg/s Массовый расход, кг/с	Specific heat, kJ/kg K Удельная теплоемкость, кДж/кг К	Flow exergy, MW Эксергия потока, МВт
	°C				
Flue gas in the economizer Уходящие газы в экономайзере	523	391	760	1,2	71,93
Water in the economizer/Вода в экономайзере	273	315	686	5,06	-70,42
Flue gas in hanging pipes Уходящие газы в подвесных трубах	816	523	760	1,2	183,47
Water in hanging pipes/Вода в подвесных трубах	315	320	686	5,43	-9,39
Flue gases in the walls of the furnace wall and the horizontal flue/Уходящие газы в экранах стен топки и пода горизонтального газохода	2100	1361	760	1,2	574,26
Water evaporation/Испарение воды	320	320	686		-367,87
Steam in the walls of the furnace and the bottom of the horizontal flue/Пар в экранах стен топки и пода горизонтального газохода	320	420	686	7,84	-292,40
Flue gases in the screens of the ceiling of the furnace, horizontal duct, rotary chamber Уходящие газы в экранах потолка топки, горизонтального газохода, поворотной камеры	1361	1324	760	1,2	27,62
Steam in the screens of the ceiling of the furnace, horizontal flue, rotary chamber Пар в экранах потолка топки, горизонтального газохода, поворотной камеры	420	440	206	8,38	-20,14
Flue gases in the screens of a horizontal duct, convection shaft/Уходящие газы в экранах горизонтального газохода, конвективной шахты	1324	1311	760	1,2	9,67
Steam in screens of horizontal flue, convection shaft Пар в экранах горизонтального газохода, конвективной шахты	424	427	686	8,32	-9,95
Flue gas in the screen/Уходящие газы в ширме	1311	1176	760	1,2	99,32
Steam in the screen/Пар в ширме	417	448	722	7,75	-101,44
Flue gases in the inlet stage of the convective superheater/Уходящие газы во входной ступени конвективного пароперегревателя	1176	1059	760	1,2	84,21
Steam in the inlet stage of the convective superheater Пар во входной ступени конвективного пароперегревателя	448	488	722	4,86	-97,69
Flue gases in the outlet stage of a convective superheater/Уходящие газы в выходной ступени конвективного пароперегревателя	1059	899	760	1,2	111,72
Steam in the output stage of the convective superheater/Пар в выходной ступени конвективного пароперегревателя	479	545	736	3,8	-115,85
Flue gases in the control stage of the secondary superheater/Уходящие газы в регулирующей ступени вторичного пароперегревателя	592	523	760	1,2	40,71
Steam in the control stage of the secondary superheater/Пар в регулирующей ступени вторичного пароперегревателя	291	504	127	2,6	-39,65

Table 1
Окончание табл. 1

Flue gases in the intermediate stage of the secondary superheater/Уходящие газы в промежуточной ступени вторичного пароперегревателя	767	592	760	1,2	110,37
Steam in the intermediate stage of the secondary superheater/Пар в промежуточной ступени вторичного пароперегревателя	386	455	600	2,4	-58,15
Flue gas in the exhaust pipes/Уходящие газы в отводящих трубах	816	767	760	1,2	32,39
Steam in the exhaust pipes/Пар в отводящих трубах	455	478	600	2,2	-19,02
Flue gases in the outlet stage of the secondary superheater/Уходящие газы в выходной ступени вторичного пароперегревателя	899	816	760	1,2	56,07
Steam in the outlet stage of the secondary superheater/Пар в выходной ступени вторичного пароперегревателя	478	545	600	2,2	-57,29
Flue gas in the air heater/Уходящие газы в воздухоподогревателе	391	127	760	1,16	101,83
Air in heater/Воздух в воздухоподогревателе	50	339	350	1,02	-36,32
				Hot streams gave Горячие потоки отдали	1503,57
				Cold streams took Холодные потоки приняли	-1295,57

The dependence of the exergy function Ex on the amount of heat is calculated by the formula:

$$Ex = m \cdot e, \quad (2)$$

where m is the mass flow rate of the substance flow, kg/s; e is the specific exergy, J/kg.

Specific exergy for a stream that has a final and initial temperature is determined by the formula [12]:

$$e = c_p \cdot \left[T_1 - T_2 - T_0 \cdot \ln \frac{T_1}{T_2} \right], \quad (3)$$

where c_p is the specific heat of the flow, J/(kg·K); T_1 is the initial temperature, K; T_2 is the final temperature, K; T_0 is the ambient temperature, K.

Formula (3) is valid for continuous and stationary processes, as well as for processes without phase transitions.

It is also possible to determine the exergy of flows using the device [14]. The device displays the exergy values on the display. This device allows you to avoid errors in data collection and calculations.

Steam at different temperatures has different specific isobaric heat capacity.

Specific heat capacities of steam and water are determined according to the table at a given temperature and pressure.

The average specific heat capacity of a substance is defined as:

$$\bar{c}_p = \frac{c_{pt2} + c_{pt1}}{2}, \quad (4)$$

where c_{pt1} and c_{pt2} are standard specific isobar heat capacities of a substance at temperatures t_1 and t_2 , respectively.

The data are presented in table 2.

We determine the exergy for the flue gases in the economizer («Hot stream 1») by the formula (2), (3). We take the ambient temperature equal to 0 °C.

$$E_{h1} = 1,2 \frac{kJ}{kg \cdot ^\circ C} \cdot 760 \frac{kg}{c} \times$$

$$\times \left[796K - 664K - 273K \cdot \ln \frac{796K}{664K} \right] = 71,93MW.$$

Then we determine the exergy that the water received in the economizer – «Cold Stream 1»:

$$E_{c1} = 5,06 \frac{kJ}{kg \cdot ^\circ C} \cdot 686 \frac{kg}{c} \times \left[546K - 588K - 273K \cdot \ln \frac{546K}{588K} \right] = -70,41MW.$$

In this way, we determine the exergy for all elements of the boiler unit, except the exergy for the screen of the furnace walls and the bottom of the horizontal gas duct. This is due to the fact that the exergy of the exhaust gases in this element is spent not only on heating, but also on water evaporation.

We give a calculation of this element in more details. To begin with we need to determine the exergy that the exhaust gases give off in the walls of the furnace and the horizontal gas duct (from 2100 to 1361 °C, «Hot Stream 3»). We use formulas (2), (3)

$$E_{h3} = 1,2 \frac{kJ}{kg \cdot ^\circ C} \cdot 760 \frac{kg}{c} \times \left[2373K - 1634K - 273K \cdot \ln \frac{2373K}{1634K} \right] = 574,26MW.$$

There are two processes in the furnace:

- 1) water turns into steam;
- 2) steam heats up.

Therefore, we will use two types of exergy.

During evaporation or condensation, as well as melting or crystallization from the melt, which occur at a constant ambient temperature, the thermal specific exergy is [15]:

$$e_f = \Delta h \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T} \right), \quad (5)$$

where Δh is the increment of enthalpy.

Table 2. Specific heat capacity of water and steam for flows

Таблица 2. Удельная теплоемкость воды и пара для потоков

Heat flows Тепловые потоки	Temperature Температура, °C		Pressure, MPa Давление, МПа		Specific heat Удельная теплоемкость		
	Initial Начальная	Final Конечная	Initial Начальное	Final Конечное	Initial Начальная	Final Конечная	Average Средняя
Water in the economizer Вода в экономайзере	273	315	31	30,5	4,77	5,351	5,06
Water in hanging pipes Вода в подвесных трубах	315	320	30,5	28,5	5,351	5,512	5,43
Steam in the walls of the furnace and the bottom of the horizontal flue Пар в экранах стен топки и пода горизонтального газохода	320	420	28,5	28	5,512	10,176	7,84
Steam in the walls of the furnace and the bottom of the horizontal flue Пар в экранах стен топки и пода горизонтального газохода	420	440	28	27,6	10,176	6,589	8,38
Steam screens of horizontal flue, convection shaft Пар экранов горизонтального газохода, конвективной шахты	424	427	27,6	27	8,828	7,826	8,327
Steam in the screen Пар в ширме	417	448	27	26,5	9,908	5,596	7,75
Steam in the inlet stage of the convective superheater Пар во входной ступени конвективного пароперегревателя	448	488	26,5	26,2	5,596	4,118	4,857
Steam in the output stage of the convective superheater Пар в выходной ступени конвективного пароперегревателя	479	545	26,2	25,5	4,313	3,3	3,8
Steam in the control stage of the secondary superheater Пар в регулирующей ступени вторичного пароперегревателя	291	504	3,9	3,86	2,962	2,279	2,62
Steam in the intermediate stage of the secondary superheater Пар в промежуточной ступени вторичного пароперегревателя	386	455	3,86	3,71	2,58	2,287	2,43
Steam in the exhaust pipes Пар в отводящих трубах	455	478	3,71	3,7	2,287	2,278	2,28
Steam in the outlet stage of the secondary superheater Пар в выходной ступени вторичного пароперегревателя	478	545	3,7	3,65	2,278	2,273	2,27

In the theory of pinch analysis, the flow enthalpy is expressed in MW, since the mass flow rate (kg/s) is used in the calculations, this can be seen from formula (1). Therefore, in our calculations, the exergy is expressed in MW.

The full exergy of evaporation («Cold Stream 3») is determined by the formulas (2), (5):

$$E_{c3} = 686 \frac{kg}{c} \cdot \left(1400 \frac{kJ}{kg} - 2500 \frac{kJ}{kg} \right) \times \left(1 - \frac{273K}{593K} \right) = -367,87 MW.$$

In order to determine the exergy of steam, it is necessary to know the average specific heat (the data are presented in table 2). According to the table, we determine the specific heat capacity of the steam in the furnace at the initial and final temperature and find the average by the formula (4):

$$\bar{c}_p = \frac{5,512 + 10,176}{2} = 7,84 \frac{kJ}{kg \cdot ^\circ C}.$$

When heating steam («Cold Stream 4») we use the thermal component of exergy, which is found by the formulas (2), (3):

$$E_{c4} = 7,84 \frac{kJ}{kg \cdot ^\circ C} \cdot 686 \frac{kg}{c} \times \left[593K - 693K - 273K \cdot \ln \frac{593K}{693K} \right] = -293,40 MW.$$

Then the remaining flows are calculated by the formulas (2), (3), the calculated data are taken from table 1.

In the calculations, we take into account the cooling of flows using bypass 1, bypass 2, bypass 3 and the cooling of the secondary steam using bypass 4.

According to the theory of pinch analysis, external energy sources are called external utilities. Energy carriers supplying energy to the system, such as steam, burning gas, etc., are called hot utilities, and energy carriers that divert energy from processes – cooling water, etc., are called cold utilities [9]. In our case, bypass is a cold utility.

We calculate the amount of exergy that the bypass receives from steam according to the formulas (2), (3). The calculated data are presented in table 3.

Table 3. Bypass specifications

Таблица 3. Характеристики байпаса

Bypass Байпас	Temperature Температура, °C		Mass flow kg/s Массовый расход, кг/с	Specific heat, kJ/kg K Удельная теплоемкость, кДж/кг К	Exergy, MW Эксергия, МВт
	Initial Начальная	Final Конечная			
1	427	417	36	4,2	0,87
2	488	479	14	4,2	0,32
3	440	424	480	4,2	18,85
4	504	386	478	4,2	140,01
				Total: Итого:	160,05

We convert heat flows into a hot composite curve and a cold composite curve according to the theory of pinch analysis. Composite curves in the exergy – temperature coordinate system, are shown in Fig. 1.

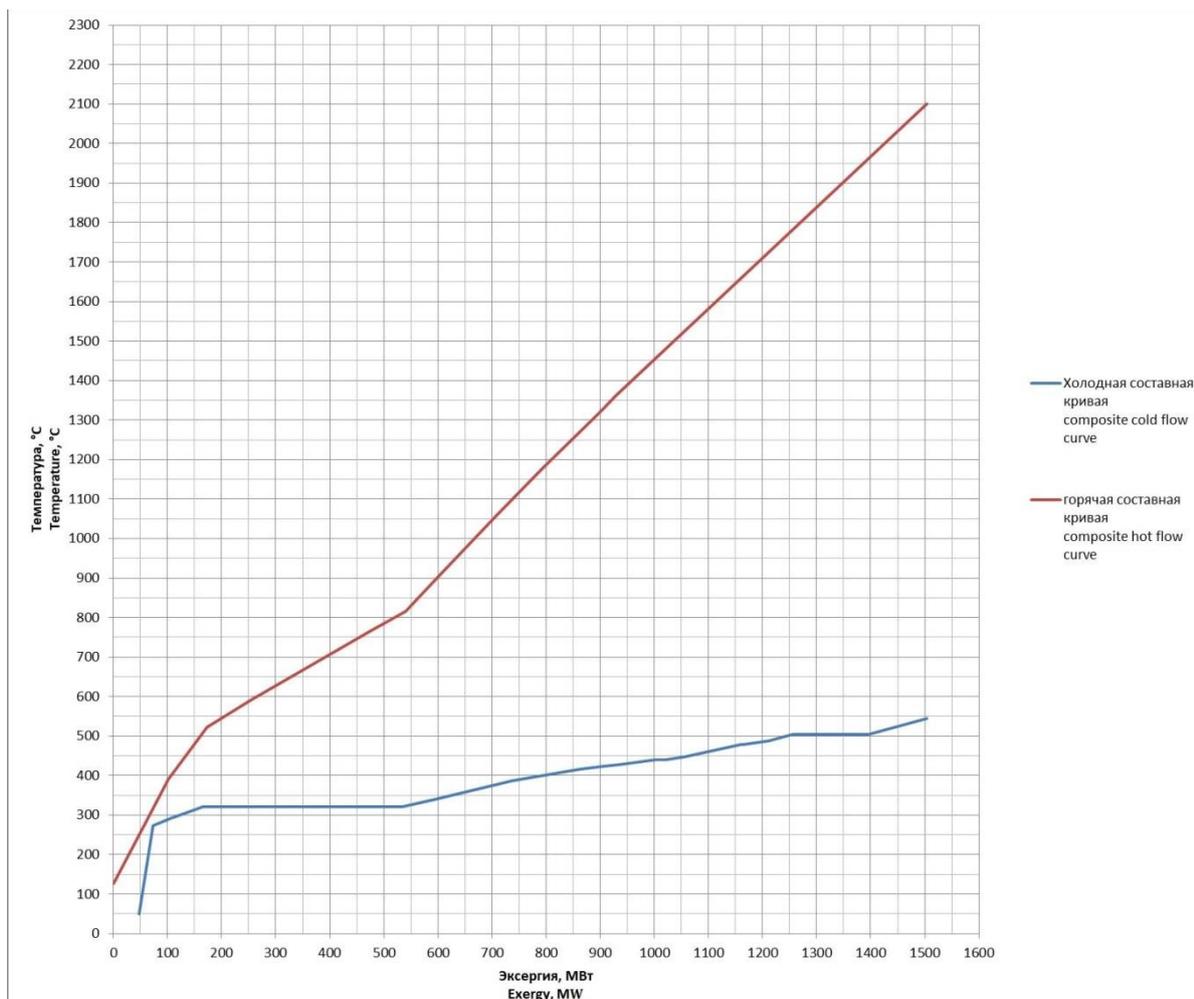


Figure. Compound curves in the exergy–temperature coordinate system

Рисунок. Составные кривые в системе координат эксергия–температура

The projections of the curves onto the exergy axis overlap. This means that the heat removed from the hot composite curve (set of hot streams) can be used to heat the cold composite curve (set of cold streams) by arranging heat transfer between the streams [16, 17].

According to the theory of pinch analysis, each of the composite curves has a section which projection onto the abscissa axis does not overlap with the projection of another curve. This means that in its upper part the cold composite curve requires an external heat source (power $Q_{H, \min}$), and the hot composite curve in its lower part needs an external heat source ($Q_{C, \text{power}, \min}$). These values represent the theoretical needs for hot and cold energy [16, 18, 19].

Results and discussions

Analyzing the Figure, we conclude that 47,9 MW of unused exergy remains at the bottom of the graph. Thus, we can optimize the boiler unit using these 47,9 MW exergy. Below the pinch point, the cold flow is air in the air heater; therefore, to optimize thermal processes, the heating surface area of the air heater can be increased.

The exergy method also determines the need to take into account the fuel exergy of the boiler unit.

Most of the fuel exergy is chemical exergy. Z. Rant defined a formula for calculating specific fuel exergy [20, 21]:

For liquid fuel:

$$e_0 = 0,975 \cdot Q_h, \quad (6)$$

where Q_h is the higher calorific value of fuel.

The formula (6) is valid if the molecule contains more than one carbon atom. The formula (6) is not suitable if there is a noticeable amount of methane, hydrogen and carbon monoxide in the gases.

We calculate the fuel exergy for the selected boiler according to the formulas (2), (6). Fuel is fuel oil with a higher calorific value $Q_h = 42,98 \text{ MJ}$, the flow rate is 51 kg/s.

$$E_{\text{fuel}} = 51 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 0,975 \cdot 42,98 \text{ MJ} = 2135,7 \text{ MW}.$$

The boiler received 2135,7 MW of fuel exergy, but hot flows gave 1503,37 MW of exergy. Therefore, the loss of fuel exergy is 29 %. This makes it necessary to find ways to reduce the loss of fuel exergy in a given type of heat power equipment and a specific boiler unit.

Conclusion

Exergy pinch analysis allows identifying unused exergy and determining in which part of boiler the loss occurs. According to the calculations and the graph, it can be

seen that the hot flows gave 1503,57 MW of exergy, the cold flows took 1295,57 MW of exergy, taking into account the cooling of the working fluid bypass with 160,05 MW of exergy. Thus, 47,9 MW of unused exergy was found in this boiler unit. It was also determined from the graph that below the pinch point, the cold flow is air in the air heater; therefore, from the point of view of optimizing thermal processes, the heating surface area of the air heater can be increased. In support of this fact, it was revealed that the lowest exergy efficiency of the heat exchangers of the boiler is the efficiency of the air heater,

which is 35,7 %. The solution of design problems to determine the surface area of the heating of the air heater does not cause fundamental difficulties.

It should be noted that the proposed method of exergy Pinch analysis is focused on the environment, i. e. takes into account the operating conditions of technological equipment (ambient temperature) [22, 23]. It can be useful for equipment which effectiveness directly depends on environmental parameters (for example, gas turbine plants).

REFERENCES

1. Lebedev V.A. Exergetic method for assessing the energy efficiency of equipment of energy supply systems of enterprises of the mineral resource complex. *Journal of Mining Institute*, 2016, vol. 219, pp. 435–443. In Rus. DOI: 10.18454 / PMI.2016.3.435
2. Morosuk T., Tsatsaronis G. Splitting physical exergy: theory and application. *Energy*, 2019, no 167, pp. 698–707. DOI: 10.1016/J.ENERGY.2018.10.090.
3. Morosuk T., Tsatsaronis G. Advanced exergy-based methods used to understand and improve energy-conversion systems. *Energy*, 2019, no. 169, pp. 238–246. DOI: 10.1016/J.ENERGY.2018.11.123
4. Polkanov A.S., Lavrov S.V. Eksergiya i ee osnovnye vidy [Exergy and its main types]. *Studentcheskaya nauchnaya konferenciya za 2016 god* [Student Scientific Conference 2016]. Voronezh, Voronezh State University of Engineering Technologies, 2016. pp. 321–322.
5. Bogdanov A.V. Economics of power plants with the use of exergy and energy. *Ekonomika i upravlenie narodnym khozyaystvom*, 2015, no. XI (18), pp. 41–53. In Rus. Available at: <http://exergy.narod.ru/Nigre2015-11.PDF> (accessed 31 March 2019).
6. Tsatsaronis G., Moung-Ho P. On avoidable and unavoidable exergy destructions and investment costs in thermal systems. *Energy Conversion Management*, 2002, vol. 43, pp. 259–270.
7. Trinklein E.H., Parker G.G., McCoy T.J., Robinett III R.D., Weaver Jr. W.W. Reduced order multidomain modeling of shipboard systems for exergy-based control investigations. *American Society of Naval Engineers (ANSE), Technology, Ships, and Systems (TTS)*, 2018, vol. 103(3), pp. 45–63.
8. Chehade G., Dincer I. Exergy analysis and assessment of a new integrated industrial based energy system for power, steam and ammonia production. *Energy*, 2019, vol. 10, pp. 116–277. DOI: 10.1016/J.ENERGY.2019.116277.
9. Smith R., Klemesh J., Tovazhnyansky L.L., Kapustenko P.A., Uliev L.M. Osnovy integratsii teplovykh protsessov [Basics of the integration of thermal processes]. Kharkov, KhPI Publ., 2000. 458 p.
10. Kemp I.C. Pinch analysis and process integration – a user guide on process integration for the efficient use of energy (2nd ed.). Burlington, Elsevier Ltd, 2007. 415 p.
11. Rashidi J., Yoo C. Exergy, exergo-economic, and exergy-pinch analyses (EXPA) of the kalina power-cooling cycle with an ejector. *Energy*, 2018, no. 155, pp. 504–520. DOI: 10.1016/J.ENERGY.2018.04.178.
12. Agapov D.S. Konceptsiya termodinamicheskogo sovershenstvovaniya energoustanovok [The concept of thermodynamic improvement of power plants]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2011, vol. 23, pp. 367–371.
13. method of analysis of thermal power systems. International University of Resources. *Scientific Reports on Resource Issues*, 2017, vol. 1, pp. 457–461.
14. Lebedev V.A., Yushkova E.A. *Ustroystvo dlya izmerenii eksergii rabochey sredy* [Device for measuring exergy of the working environment]. Patent Russia no. 2702701, 2018.
15. Olsen D., Abdelouadoud Y., Liem P., Wellig B. The Role of pinch analysis for industrial ORC integration. *Energy Procedia*, 2017, no. 129, pp. 74–81. DOI: 10.1016/J.EGYPRO.2017.09.193.
16. Castier M. Pinch analysis revisited: new rules for utility targeting. *Applied Thermal Engineering*, vol. 27, Iss. 8–9, pp. 1653–1656. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2006.09.015.
17. Chan I., Alwi S.R.W., Hassim M.H., Manan Z.A., Klemeš J.J. Heat exchanger network design considering inherent safety. *Energy Procedia*, 2014, no. 61, pp. 2469–2473. DOI: 10.1016/J.EGYPRO.2014.12.025.
18. Li B.-H., Chota Castillo Y.E., Chang C.-T. An improved design method for retrofitting industrial heat exchanger networks based on Pinch Analysis. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, no. 148, pp. 260–270. DOI: 10.1016/J.CHERD.2019.06.008.
19. Norbu S., Bandyopadhyay S. Power Pinch Analysis for optimal sizing of renewable-based isolated system with uncertainties. *Energy*, 2017, no. 135, pp. 466–475. DOI: 10.1016/J.ENERGY.2017.06.147.
20. Stepanov V.S., Stepanova T.B., Starikova N.V. Determination of chemical energy and wood fuel exergy. *Systems. Methods. Technologies*, 2017, vol. 1 (33), pp. 91–96. In Rus.
21. Zhang C., Wang Y., Zheng C.G., Lou X.S. Exergy cost analysis of a coal fired power plant based on structural theory of thermoecconomics. *Energy Conversion and Management*, 2006, no. 47 (7–8), pp. 17–43.
22. Smith R. *Chemical process design*. N.Y., McGraw – Hill, 1995. 460 p.
23. Bejan A. Fundamentals of exergy analysis, entropy generation minimization, and the generation of flow architecture. *Int J Energ Res*, 2002, no. 26 (7), pp. 545–565.

Received: 17 June 2020.

Information about the authors

Vladimir A. Lebedev, Cand. Sc., professor, Head of the Department of Heat Engineering and Heat Power Engineering, St. Petersburg Mining University.

Ekaterina A. Yushkova, postgraduate student, St. Petersburg Mining University.

УДК 621.181

ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ ПИНЧ-АНАЛИЗ ВСЕХ ЭЛЕМЕНТОВ КОТЕЛЬНОГО АГРЕГАТА И КОТЕЛЬНОГО АГРЕГАТА В ЦЕЛОМ

Лебедев Владимир Александрович¹,
lebedev_va@spmi.ru

Юшкова Екатерина Александровна¹,
atenoks@mail.ru

¹ Санкт-Петербургский горный университет,
Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия Васильевского острова, 2.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью повышения энергоэффективности теплотехнических систем, так как все виды топлива дорожают. В этой связи возникает необходимость создания метода термодинамического усовершенствования теплотехнических систем.

Цель: создание метода усовершенствования теплотехнических систем, применение данного метода на примере котельного агрегата ПП-2650-255 ГМ.

Объекты прямоточный котел ПП-2650-255 ГМ, для которого производится термодинамический анализ процессов, протекающих в отдельных элементах котла –воздухоподогревателе, экономайзере, топке, пароперегревателе. Проводится анализ всех тепловых потоков на каждом элементе котла.

Методы. В качестве инструмента исследования использован эксергетический метод термодинамического анализа, позволяющий учитывать потенциал энергии (качественные характеристики) тепловых процессов. На сегодняшний день наиболее эффективным методом параметрической оптимизации теплоэнергетических процессов является метод интеграции тепловых потоков (пинч-метод). Однако пинч-метод основан на изменении энтальпии, которая не учитывает качественные характеристики энергии. В статье продолжается развитие пинч-метода, вместо энтальпии используется эксергия. Оптимизация теплотехнических параметров производится путем использования эксергетического пинч-метода.

Результаты. Эксергетический пинч-анализ позволяет выявить неиспользуемую эксергию и определить, в какой части котельного агрегата происходят потери. По расчетам и графику видно, что горячие потоки отдали 1503,57 МВт эксергии, холодные потоки приняли 1295,57 МВт эксергии с учетом охлаждения рабочего тела байпасом. Таким образом, в данном котлоагрегате обнаружилось 47,9 МВт неиспользуемой эксергии. Результаты эксергетического пинч-анализа позволяют сформулировать и обосновать конкретные конструктивные меры по повышению энергоэффективности котельного агрегата. Данный анализ позволяет эффективно использовать энергию и ресурсы теплотехнического оборудования.

Ключевые слова:

Энергоэффективность, эксергия, эксергетический анализ, тепловой баланс, эксергетический баланс, пинч-анализ.

Информация об авторах

Лебедев В.А., канд. техн. наук, профессор, заведующий кафедрой теплотехники и теплоэнергетики Санкт-Петербургского горного университета.

Юшкова Е.А., аспирант кафедры теплотехники и теплоэнергетики Санкт-Петербургского горного университета.

УДК 517.9; 004; 551.58

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ГЛОБАЛЬНОГО КЛИМАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЕЙВЛЕТНЫХ ФАЗО-ЧАСТОТНЫХ ФУНКЦИЙ, ФАЗО-ЧАСТОТНЫХ И ФАЗО-ВРЕМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЕЛОКОСМИЧЕСКИХ И КЛИМАТИЧЕСКИХ ПЕРЕМЕННЫХ. ЧАСТЬ 2

Алексеев Валерий Иванович,
v_alekseev@ugrasu.ru

Югорский государственный университет,
Россия, 628012, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью установления истинных причин и закономерностей изменений глобального климата на Земле.

Цель: применить разработанный в первой части статьи метод анализа изменений климата с вычислением временных вейвлетных фазо-частотных функций, фазо-частотных и фазо-временных характеристик переменных с использованием непрерывных вейвлетных преобразований для установления закономерностей изменений глобального климата; в частности, согласованности изменений гелиокосмических переменных с самоорганизованными Тихоокеанским декадным, Североатлантическим и Южным/Эль-Ниньо колебаниями, изменениями озонового слоя в стратосфере и потеплением в Арктической зоне России, тектоническими процессами Земли.

Объекты: временные ряды изменений гелиокосмических и климатических переменных, индексы Североатлантического и Южного/Эль-Ниньо колебаний, Тихоокеанского декадного колебания, ряды изменений тектонических процессов Земли, ряды изменений озонового слоя в стратосфере и температуры воздуха в Арктике.

Методы: непрерывное прямое вейвлет-преобразование исходных данных с использованием комплексного вейвлета 'сgau5' с вычислением временных вейвлетных фазо-частотных функций, фазо-частотных и фазо-временных характеристик переменных, кластерный анализ; оценка и анализ плотностей распределений фазо-временных характеристик; оценка и анализ коэффициентов корреляций между фазо-частотными и фазо-временными характеристиками переменных в равных интервалах времени.

Результаты. Вычислением матриц корреляций между вейвлетными фазо-частотными характеристиками переменных, построением совместных графиков фазо-частотных и фазо-временных характеристик этих же переменных в заданных интервалах времени получено, что изменения гелиокосмических переменных, солнечной активности, вулканических извержений Земли, концентрации в атмосфере двуокиси углерода CO_2 , озонового слоя в стратосфере, землетрясений, цунами и природных катастроф, изменения скорости вращения Земли и продолжительности земных суток принадлежат к одному классу изменчивостей переменных. Эти изменчивости обусловлены изменениями расстояния Солнца от барицентра. Установлена тесная взаимосвязь между колебательными процессами гелиокосмических переменных, солнечной активности и вулканических процессов на Земле, изменений концентрации двуокиси углерода CO_2 в атмосфере с самоорганизованными процессами Североатлантического, Тихоокеанского и Южного колебаний/Эль-Ниньо, связанная с изменениями скорости вращения Земли и продолжительности земных суток. Обосновано, что рост вулканической деятельности Земли в современности приводит к снижению озонового слоя в стратосфере, усилению солнечной радиации и росту приземной температуры. В особенности эти процессы сильно проявляются в Арктической зоне России. Показано, что изменения приземной температуры на Земле обусловлены изменениями солнечной активности, парниковым эффектом, изменениями теплосодержания океана и температуры воздуха над сушей и океаном. Построение изображений временных вейвлетных фазо-частотных функций фазо-временных характеристик переменных позволяет визуализировать историю изменений переменных во времени и в фазо-частотной области и прогнозировать эти изменения на некоторый временной горизонт на характерных частотах.

Ключевые слова:

Глобальное изменение климата, непрерывное прямое вейвлет-преобразование, временная вейвлетная фазо-частотная функция, вейвлетная фазо-частотная и фазо-временная характеристики, коэффициенты корреляций, озоновый слой, потепление в Арктике, тектонические процессы в недрах Земли, океанические самоорганизованные колебания.

Представляет интерес изучение закономерностей взаимосвязанных изменений гелиокосмических и климатических переменных с использованием метода анализа данных, разработанного в первой части статьи автора.

Цель исследования: разработка метода, позволяющего установить закономерности изменений глобального климата в прошлом и в современности и причины этих изменений с вычислением временных вейвлетных фазо-частотных функций, фазо-частотных и фазо-временных характеристик переменных.

Исходные данные

Решение задачи производится анализом гелиокосмических и климатических факторов, влияющих на природные процессы Земли [1–3]. В качестве таких

факторов использованы графики, приведенные на рис. 1 в первой части работы, а также графики переменных, приведенных на рис. 1.

Сравнительное исследование относительных изменений гелиокосмических и климатических переменных Земли в интервале времени 1656.5–2009 гг.

На рис. 2 представлены графики изменений вейвлетных фазо-частотных и фазо-временных характеристик гелиокосмических и климатических переменных $\varphi_{f_i}(a, \bar{b})$, $\varphi_{f_i}(\bar{a}, b)$, $i=1,5,11,15,16$ при значениях масштаба $a(1:1000)$ вейвлета 'сgau5'. Особенностями изменений этих кривых на рис. 2 является то, что эти группы переменных, за исключением $\varphi_{f_{15}}(\bar{a}, b)$, относятся к одному классу, разбросы изме-

нений этих переменных относительно друг друга в наблюдаемом интервале времени небольшие; коэффициенты корреляций r между переменными $\varphi_f(a, b)$ для этих функций в 1955–2006 гг. по табл. 2 в первой части статьи находятся в интервале $0,84 \leq r \leq 0,94$. Это означает, что в изменениях гелио-космической переменной f_1 , солнечной активности f_5 и земных климатических переменных f_{11} и f_{16} существует согласованная тесная связь в изменениях фазо-частотных и фазо-временных характеристик. Изменения переменной f_1 обуславливают изменения f_5 и f_{11} ; в свою очередь, вулканизм на Земле f_{11} обуславливает изменение концентрации CO_2 f_{16} в атмосфере Земли. Изменения переменной f_{15} – приземной температуры, отличаются от изменений, f_1, f_5, f_{11}, f_{16} , ее изменения обусловлены другими причинами. На изменения приземной температуры f_{15} , кроме влияний f_5, f_{11} и f_{16} , как показано в табл. 2 в первой части статьи, существенно влияют изменения температур толщ вод морей и океанов, температура воздуха над сушей и над океаном в экваториальной зоне. На рис. 2, *b* приведены графики изменений вейвлетных фазо-временных ха-

рактеристик $\varphi_f(a, b)$ переменных, характеризующих тенденции и согласованность их изменений в продолжительном интервале времени. Из графиков рис. 2, *b* следует, что изменения всех сравниваемых переменных f_1, f_5, f_{11}, f_{16} в наблюдаемом интервале времени, в 1656,5–2009 гг., синхронизованы; в минимуме Муандера [10], в 1645–1715 гг. все переменные однонаправлено, ступенчатыми шагами уменьшаются; в минимуме Дальтона, в 1790–1820 гг. наблюдается скачкообразные росты f_1 и f_{16} и убывания f_5 и f_{11} . В 1801,5 г. переменная f_1 находится в максимуме роста. В современном максимуме, в 1950–2004 гг., все переменные находятся в максимуме своих ростов. В так называемом минимуме, с 2004 г., все переменные имеют тенденцию к уменьшению. На графиках рис. 2, *b* в 1912–1930 гг. все переменные находятся в минимумах своих значений. Этот период характеризуется началом роста приземной глобальной температуры. Графики на рис. 2, *a, b* и табл. 2 в первой части статьи показывают, что изменения переменных f_1, f_5, f_{11}, f_{16} согласованы с изменениями переменной f_1 – барическим движением Солнца.

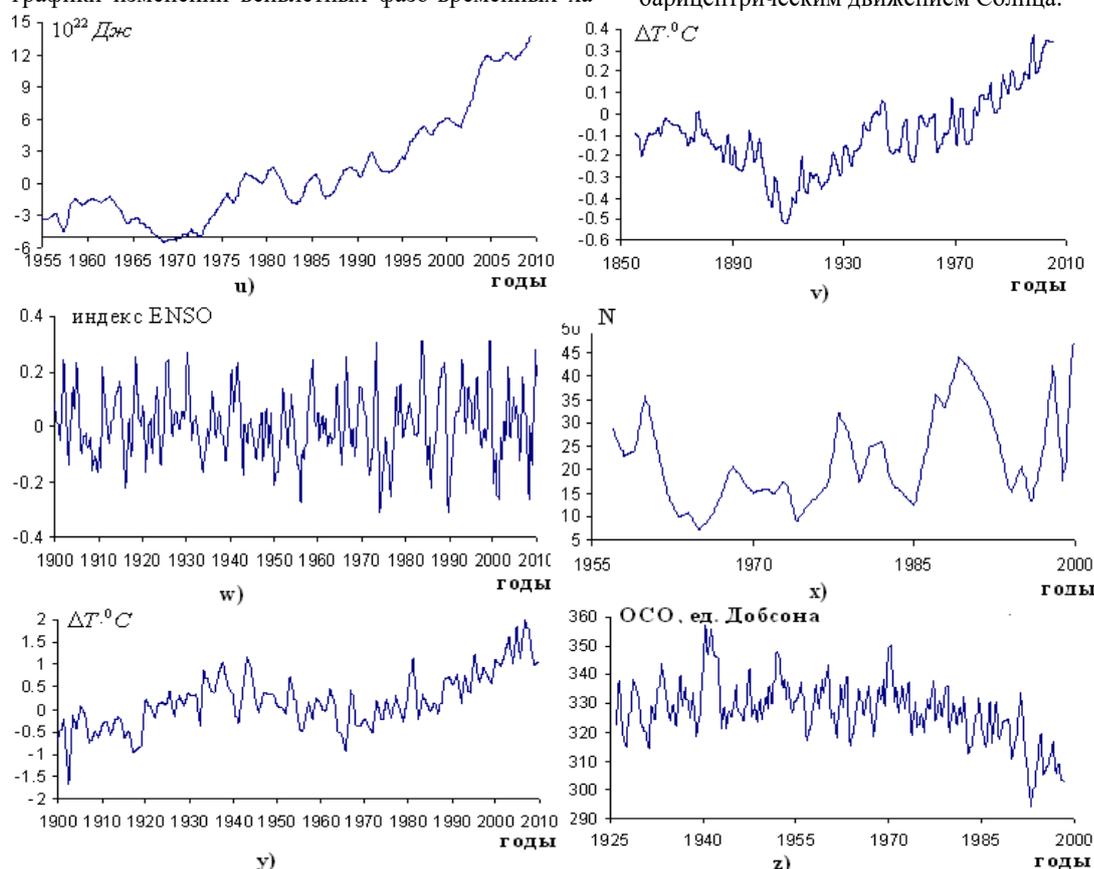


Рис. 1. Графики изменений климатических и тектонических факторов: *u)* $f_{21}(t)$ – ход изменения теплосодержания в слое 0–700 м Мирового океана, умноженная на 10^{22} , в Джоулях [4]; *v)* $f_{22}(t)$ – ход аномалий температуры поверхности океана ΔT °C в зоне от $60^\circ S$ до $60^\circ N$ по данным реконструкции Т.М. Smith, R.W. Reynolds [5]; *w)* $f_3(t)$ – вариации индекса южного колебания/Эль-Ниньо (ENSO) в 1900–2010 гг. [6]; *x)* $f_{24}(t)$ – количество магнитных бурь в год в 1955–2000 гг. [7]; *y)* $f_7(t)$ – ход изменения аномалии температуры воздуха в Арктике в 1900–2010 гг. [8]; *z)* $f_{26}(t)$ – динамика изменения озонового слоя над Арозой (Швейцария), в миллиатмосферных сантиметрах (матм. см) или в ед. Добсона [9]

Fig. 1. Graphs of changes in climatic and tectonic factors: *u)* the course of changes in heat content in the layer 0–700 m of the World Ocean, multiplied by 10^{22} , in Joules [4]; *v)* the course of anomalies in the temperature of the ocean surface at ΔT °C in the zone from $60^\circ S$ to $60^\circ N$ according to the reconstruction of T.M. Smith, R.W. Reynolds [5]; *w)* variations of the index of southern oscillations/El Nino in 1900–2010 [6]; *x)* the number of magnetic storms per year in 1955–2000 [7]; *y)* the course of changes in air temperature anomalies in the Arctic in 1900–2010 [8]; *z)* the dynamics of changes in the ozone layer over Arosa (Switzerland) in parts per billion (in units of Dobson) [9]

Характерно то, что изменения фазо-временных характеристик переменных $\varphi_f(\alpha, b)$ солнечной активности f_5 и вулканических извержений f_{11} во всем интервале наблюдений на графиках рис. 2, *b* почти синхронны с небольшим сдвигом по времени и по отношению к ним изменения переменной f_1 часто происходят в противофазе, в особенности в 1792–1857 гг.

На графиках рис. 2, *c* на всем интервале наблюдений в 1656,5–2009 гг. прослеживается высокая, почти синхронная согласованность относительных изменений пар $\varphi_{f_{15}}(\alpha, b) - \varphi_{f_{16}}(\alpha, b)$ и $\varphi_{f_{15}}(\alpha, b) - \varphi_{f_5}(\alpha, b)$ с коэффициентом корреляции $r=0,82$. При этом переменная f_1

коррелирована с переменными f_5 и f_{11} с коэффициентами 0,55 и 0,77, а переменная f_{11} с f_{16} с коэффициентом 0,40, соответственно. Такая закономерность относительных изменений четырех функций описывается почти идентичными линейными уравнениями тенденций, приведенных на рис. 2, *c*, в которых рост приземной температуры f_{15} в среднем опережает как рост двуокиси углерода f_{16} , так и рост солнечной активности f_5 с коэффициентом линейного тренда 0,0026 радиан в исследуемом интервале времени. Такая закономерность характеризует, что переменные f_5 и f_{16} сильно согласованы с изменениями приземной температуры f_{15} .

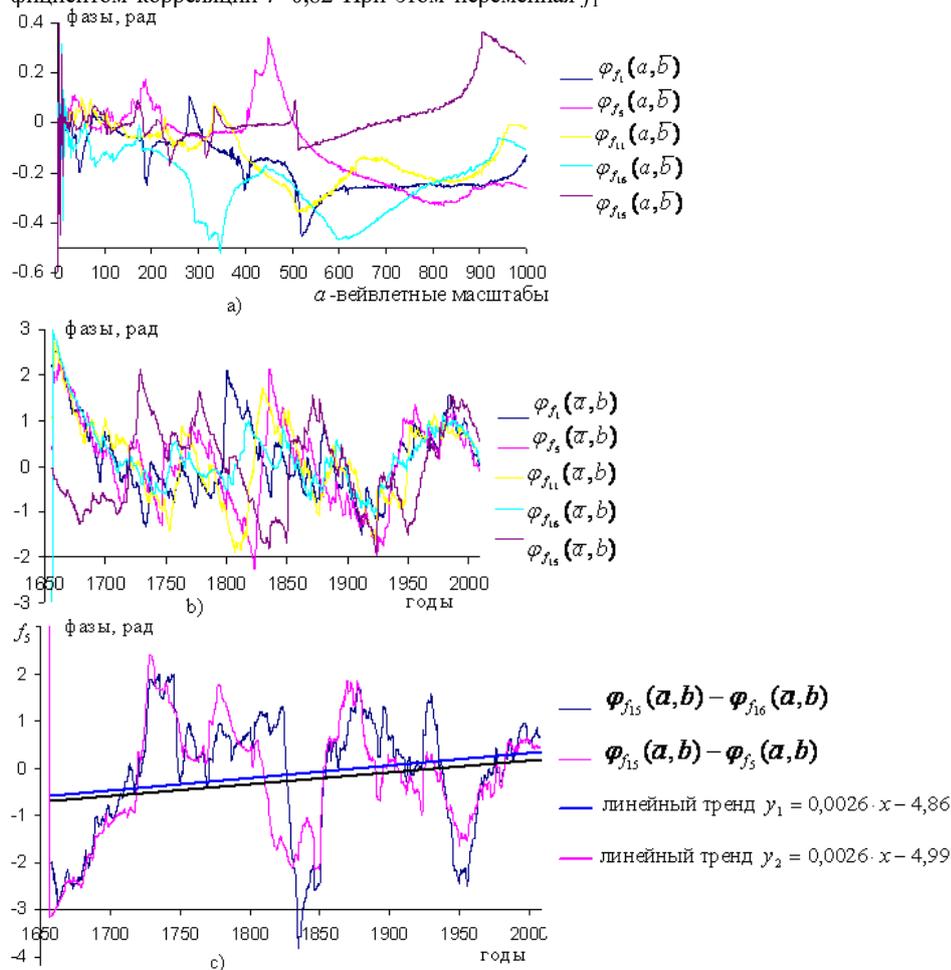


Рис. 2. Графики изменений вейвлетных характеристик в 1656,5–2009 гг.: а) вейвлетных фазо-частотных характеристик: $\varphi_{f_1}(\alpha, b)$ – движения Солнца относительно барицентра, $\varphi_{f_5}(\alpha, b)$ – солнечной активности, $\varphi_{f_{11}}(\alpha, b)$ – вулканических извержений, $\varphi_{f_{15}}(\alpha, b)$ – приземной температуры и $\varphi_{f_{16}}(\alpha, b)$ – CO_2 . Изменениям частот переменных на рисунке соответствуют изменения масштаба [1:1000] вейвлета по абсциссе; б) вейвлетных фазо-временных характеристик: $\varphi_{f_1}(\alpha, b)$ – движения Солнца относительно барицентра, $\varphi_{f_5}(\alpha, b)$ – солнечной активности, $\varphi_{f_{11}}(\alpha, b)$ – вулканических извержений, $\varphi_{f_{15}}(\alpha, b)$ – приземной температуры и $\varphi_{f_{16}}(\alpha, b)$ – CO_2 . Характеристики получены с использованием вейвлета 'cgaui5' с масштабами [1:1000]. в) относительных изменений вейвлетных фазо-временных характеристик: $\varphi_{f_{15}}(\bar{\alpha}, b) - \varphi_{f_5}(\bar{\alpha}, b)$, $\varphi_{f_{15}}(\bar{\alpha}, b) - \varphi_{f_{16}}(\bar{\alpha}, b)$ и их линейные аппроксимации

Fig. 2. Graphs of changes in wavelet characteristics in 1656,5–2009: а) in wavelet phase-frequency characteristics: $\varphi_{f_1}(\alpha, b)$ – the movement of the Sun relative to the barycenter, $\varphi_{f_5}(\alpha, b)$ – solar activity, $\varphi_{f_{11}}(\alpha, b)$ – volcanic eruptions, $\varphi_{f_{15}}(\alpha, b)$ – surface temperature and $\varphi_{f_{16}}(\alpha, b)$ – CO_2 . Changes in the frequencies of the variables in the figure correspond to changes in the wavelet scale [1:1000] on the abscissa; б) in wavelet phase-time characteristics: the movement of the Sun relative to the barycenter, solar activity, volcanic eruptions, the surface temperature and CO_2 . Characteristics obtained using a wavelet with scales [1:1000]; в) relative changes in wavelet phase-time characteristics $\varphi_{f_{15}}(\bar{\alpha}, b) - \varphi_{f_5}(\bar{\alpha}, b)$, $\varphi_{f_{15}}(\bar{\alpha}, b) - \varphi_{f_{16}}(\bar{\alpha}, b)$: and their linear approximations changes in phase-time characteristics

Более наглядное представление об относительных изменениях главных климатообразующих факторах можно получить построением изображений временных вейвлетных фазо-частотных функций между сравниваемыми вейвлетными фазо-временными характеристиками. Такие изображения представлены на рис. 3. Они характеризуют закономерности запаздываний по фазе и времени сравниваемых функций. Эти процессы периодические, с характерными частотами. Изображение на рис. 3, а характеризует запаздывание по фазе и времени вулканических извержений f_{11} относительно изменения расстояния R Солнца относительно барицентра f_1 . Периодичности этого процесса равны: 162, 132, 62,2 (5,5), 33,7 (5,6), 19,7 (2,2), 12,2 (3,4), 8,8 (2,2), 4,7 (1,2), 2,6 (0,8) лет. В скобках указаны стандартные отклонения периодов от средних значений. В современности на уровне вейвлетного масштаба $a=100$ рост вулканических извержений f_{11} опережает рост f_1 . Изображение на рис. 3, б характеризует закономерность опережения роста вулканических извержений f_{11} , рост двуокиси углерода CO_2 f_{16} с периодичностями 157,1, 135,1, 64,6 (3,8), 33 (7,2),

18,1 (4,6), 10,9 (2,9), 8,7 (2,3), 4,7 (1,0) и 2,7 (0,71) лет. Как видно из рисунка, в современности на уровне $a=1000$ рост вулканических извержений f_{11} опережает рост CO_2 . Характерно, что разности фаз переменных $\varphi_{f_1}(a,b) - \varphi_{f_{11}}(a,b)$ и $\varphi_{f_{11}}(a,b) - \varphi_{f_{16}}(a,b)$ изменяются почти синхронно, но в противофазе с коэффициентом корреляции $R=-0,81$, подтверждая генетическое единство переменных f_1, f_{11} и f_{16} . Изображение на рис. 3, в характеризует опережение роста приземной температуры f_{15} , рост f_{16} с периодами 133,6, 122, 60,3 (9,0), 11,4 (4,2), 8,2 (1,7), 4,1 (1,2), 2,8 (0,7) лет. В современности, на уровне $a=1000$, рост приземной температуры f_{15} опережает рост CO_2 f_{16} . Периодичности сравниваемых функций близки друг другу и прогнозируемы с некоторой точностью на уровнях, задаваемых исследователем масштабах a вейвлета [11]. При этом прогнозируемые кривые, как видно из рис. 4 в первой части статьи разреза функции $\varphi_f(a,b)$, почти периодические и легко прогнозируемы методом, описанным в [11].

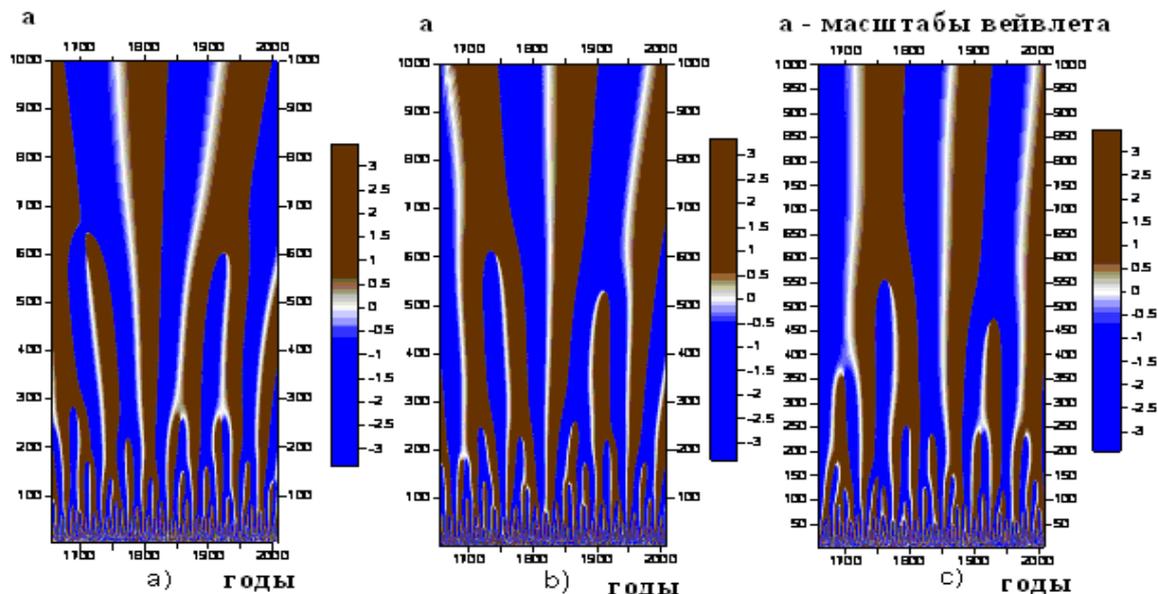


Рис. 3. Изображения временных вейвлетных фазо-частотных функций разностей вейвлетных фазо-временных характеристик: а) $\varphi_{f_1}(a,b) - \varphi_{f_{11}}(a,b)$, б) $\varphi_{f_{11}}(a,b) - \varphi_{f_{16}}(a,b)$, в) $\varphi_{f_{15}}(a,b) - \varphi_{f_{16}}(a,b)$ в 1656,5–2009 гг. По ординатам изображений отмечены масштабы вейвлетов $a[1:1000]$

Fig. 3. Images of wavelet phase-frequency functions of the differences of wavelet phase-time characteristics: а) $\varphi_{f_1}(a,b) - \varphi_{f_{11}}(a,b)$, б) $\varphi_{f_{11}}(a,b) - \varphi_{f_{16}}(a,b)$, в) $\varphi_{f_{15}}(a,b) - \varphi_{f_{16}}(a,b)$ in 1656,5–2009. The scales of wavelets $a[1:1000]$ are marked on the ordinates of the images

Самоорганизующиеся колебания: Тихоокеанское декадное, Североатлантическое, Южное/Эль-Ниньо

Вейвлетный фазо-частотный и корреляционный анализ гелиокосмических и климатических переменных показывает, что в циклическом изменении климатических переменных участвуют два главных фактора: периодические изменения, обусловленные гравитационным воздействием планет Солнечной системы и сил, образующихся при взаимодействии Солнечной энергии и энергии Космоса с атмосферой,

биосферой и океаносферой Земли. Влияние этих сил на изменение климатических переменных может быть обнаружено и вычислено с использованием вейвлетных фазо-частотных $\varphi_f(a,b)$ и фазо-временных характеристик $\varphi_f(a,b)$ переменных.

Из сравнений коэффициентов корреляций между переменными в табл. 1, полученных при использовании фазо-частотных характеристик $\varphi_f(a,b)$, следует что:

- ход изменения скорости вращения Земли f_6 и длительности земных суток f_{10} (LOD) в сильной степени, с $k>0,73$, обусловлены асимметричными движениями Солнца f_1 и f_2 ;
- изменения переменных f_6 и f_{10} существенно согласованы с изменениями переменных f_{17}, f_{18}, f_{23} ;
- вариации индекса Тихоокеанского (PDO) колебания (строка f_{18}) существенно, с коэффициентами $r=0,47...0,58$, зависят от вариаций переменных $f_1, f_2, f_5, f_6, f_{10}$;
- вариации индекса Североатлантического декадно-го колебания f_{17} , и в большей степени вариации

индекса Южного колебания/Эль-Ниньо f_{23} , также индуцируются изменениями переменных $f_1, f_2, f_5, f_6, f_{10}$ с коэффициентами $r=0,12...0,33$; вариации f_{23} существенно зависят от изменений f_{18} Тихоокеанских декадных колебаний с $k>0,58$.

В табл. 1 полученные с использованием вейвлетных фазо-временных характеристик $\varphi_f(a, b)$ коэффициенты в строках f_{17} и f_{23} сильно отличаются от коэффициентов, полученных с использованием преобразований $\varphi_f(a, B)$. Это отличие наблюдается и в строке f_{18} в зависимости от изменений f_{17} .

Таблица 1. Корреляции вейвлетных фазо-частотных и фазо-временных характеристик гелио-космических и климатических переменных по наблюдениям 1900–2000 гг.

Table 1. Correlations of wavelet phase-frequency and phase-time characteristics of helio-cosmic and climatic variables by observations in 1900–2000

Методы Methods	Фазо-частотные характеристики Phase frequency characteristics $\varphi_f(a(1:700), \bar{b})$							Фазо-временные характеристики Phase-time characteristics $\varphi_f(\bar{a}(1:700), b)$						
	f_1	f_2	f_6	f_{10}	f_{17}	f_{18}	f_{23}	f_1	f_2	f_6	f_{10}	f_{17}	f_{18}	f_{23}
Факторы Factors														
f_1	1							1						
f_2	0,91	1						0,89	1					
f_6	-0,79	-0,73	1					-0,52	-0,47	1				
f_{10}	0,92	0,94	-0,80	1				0,82	0,74	-0,47	1			
f_{17}	-0,13	-0,13	-0,25	-0,14	1			0,72	0,81	-0,36	0,73	1		
f_{18}	0,58	0,47	-0,58	0,48	0,15	1		0,42	0,58	-0,03	0,38	0,75	1	
f_{23}	0,26	0,17	-0,32	0,33	0,12	0,59	1	0,53	0,62	-0,08	0,37	0,70	0,86	1

Примечание: вычисленные по критерию Стьюдента коэффициенты корреляции [12] значимы при $abc(r)>0,09$ с вероятностью $p=0,95$

Note: the correlation coefficients $abc(r)>0,09$ calculated by the Student criterion [12] are significant with probability $p=0,95$.

Причиной таких отличий является то, что изменчивости переменных f_{17}, f_{18} и f_{23} по табл. 1 в большей степени обусловлены вариациями наземных и океанических температурных переменных $f_{15}, f_{19}...f_{23}$, чем вариациями других переменных. Это означает, что в формировании Североатлантического f_{17} , Тихоокеанского декадного f_{18} и Южного /Эль-Ниньо колебания f_{23} , кроме Солнечно-космических переменных, участвуют и синергетические факторы взаимодействия океана, атмосферы и биосферы Земли в наблюдаемом интервале времени в парах $(f_6, f_{17}), (f_{10}, f_{17}), (f_{10}, f_{18}), (f_{10}, f_{23})$. Эти колебательные процессы сопровождаются приложением на поверхность Земли импульсов сил, изменяющих скорость ее вращения f_6 и длительность земных суток f_{10} . На изменения переменной f_{10} влияют также Лунно-солнечные приливные колебания [13–15]. Источники, влияющие на эти изменения, отображаются на графиках плотностей распределений фазо-временных характеристик функций $\varphi_f(\bar{a}, b)$ и $\varphi_{f_{10}}(\bar{a}, b)$ (рис. 4).

Как видно из рис. 4, в изменении переменных принимают участие три источника, два из которых сильно выражены. Этими источниками могут быть силы гравитационного поля асимметричных движений Солнца (факторы f_1, f_2 в табл. 2 в первой части статьи и в табл. 1) и факторы f_{17}, f_{18}, f_{23} в табл. 1. Они оказывают на движение Земли механические воздействия в виде изменений атмосферных давлений, движений воздушных масс и океанических течений. Характерно то, что обе функции почти идентичны и антисимметричны по фазе.

Табл. 1 является характеристикой тесноты связи между изменениями гелио-космических переменных f_1, f_2 , изменениями параметров движения Земли f_6, f_{10} и наземными колебательными процессами f_{17}, f_{18}, f_{23} – характеристикой связей трех взаимосвязанных осцилляторов. В этой системе параметры движения Земли f_6, f_{10} обусловлены изменениями переменных f_1, f_2 и переменных f_{17}, f_{18}, f_{23} . Эти связи характеризуются табл. 1 и табл. 2 в первой части статьи. В результате взаимодействия этих переменных (колебательных контуров) формируется еще более сложная самоорганизующаяся колебательная система, работа которой поддерживается энергией Солнца.

Графики согласованных изменений групп осцилляторов f_{17}, f_{18}, f_{23} и f_1, f_5, f_{11} в фазо-частотной и фазо-временной областях их изменений в 1900–2000 гг. приведены на рис. 5.

На рис. 5 наблюдается высокая согласованность изменений переменных с $r=0,70...0,86$ при сильной нестационарности изменений функций, и этот процесс поддерживается барицентрическим движением Солнца f_1 , Солнечной активностью f_5 и вулканическими извержениями f_{11} . На графиках рис. 5 изменения переменных четко разделены на два класса как в фазо-частотной (рис. 5, a), так в фазо-временной (рис. 5, b) областях. К одному классу относятся изменения переменных f_1, f_5, f_{11} , а к второму – f_{17}, f_{18}, f_{23} ; причем изменения переменных f_{17}, f_{18}, f_{23} подчиняются изменениям f_1, f_5, f_{11} , что четко прослеживается во всем интервале наблюдений, и в особенности, в противофазном изменении двух групп переменных в 1970–1977 гг. (рис. 5, b).

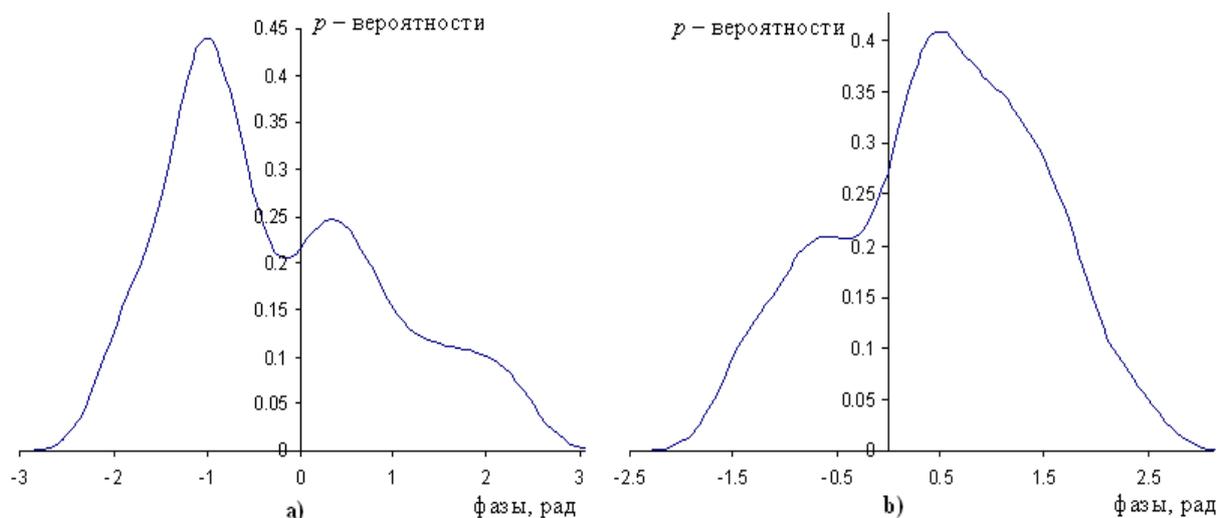


Рис. 4. Графики плотностей распределений вейвлетных фазо-временных характеристик: а) $\varphi_{f_6}(\alpha, b)$ скорости вращения Земли; б) изменений длительности суток $\varphi_{f_{10}}(\alpha, b)$, по наблюдениям в 1900–2000 гг. Фазы переменных изменяются в интервале $\mp\pi$ по абсциссе

Fig. 4. Graphs of density distributions of wavelet phase-time characteristics: а) $\varphi_{f_6}(\alpha, b)$ the speed of rotation of the Earth; б) changes in the length of the day $\varphi_{f_{10}}(\alpha, b)$ by observations in 1900–2000. The phases of the variables vary in the interval $\mp\pi$ on the abscissa

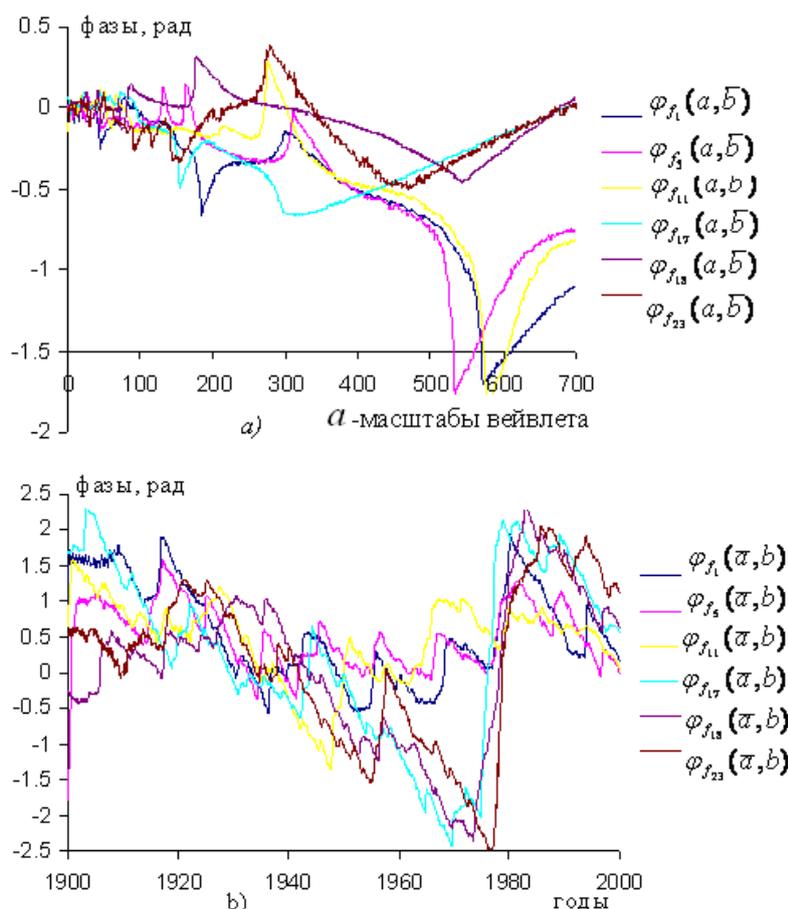


Рис. 5. Графики согласованности изменений вейвлетных: а) фазо-частотных характеристик в масштабах $a[1:700]$ по абсциссе; б) фазо-временных характеристик в 1900–2000 гг. переменных (Североатлантического f_{17} , Тихоокеанского декадного (PDO) f_{18} , Южного /Ель-Ниньо f_{23} и f_1, f_5, f_{11} колебаний)

Fig. 5. Graphs of consistency of changes in wavelet: а) phase-frequency characteristics on a abscissa scale $a[1:700]$; б) phase-time characteristics in 1900–2000 of variables (North Atlantic f_{17} , Pacific Decade (PDO) f_{18} , South/El Nino f_{23} and f_1, f_5, f_{11} oscillations)

Анализ согласованности изменений расстояния R Солнца до барицентра, вулканических извержений Земли, озонового слоя в стратосфере и температуры воздуха в Арктической зоне России

Исследования проводятся с использованием графиков, приведенных на рис. 1. Плотность распределения вероятностей изменения температуры воздуха в Арктической зоне по наблюдениям в 1900–2010 гг. описывается графиком на рис. 6, а. Из графика следует, что температура воздуха в Арктике формируется под влиянием разнозначных почти симметричных по фазе факторов: солнечной энергии при изменениях озонового слоя атмосферы Земли над Арктикой и воздушных потоков, формируемых на поверхности Земли и океанов с разными ритмичностями. В формировании самого озонового слоя над Арозой по

рис. 6, б выявляются также три фактора. Это может быть солнечная радиация, озоноразрушающие составляющие вулканических извержений Земли и производственной деятельности человечества, геолого-географическая позиция Западной Европы [16–20]. Раздел, содержащий о механизмах изменчивости и влиянии озонового слоя в средней атмосфере на климат Земли, содержится в [21].

В табл. 3 приводятся коэффициенты корреляций между вейвлетными фазо-частотными характеристиками $\varphi_f(a, \bar{b})$ сравниваемых переменных. Они характеризуют меры согласованности изменений переменных по фазо-частотному составу функций $\varphi_{f_i}(a(1:500), \bar{b})$, $i=1,5,11,15,16,25,26$ в наблюдаемом интервале времени в 1926–1998.

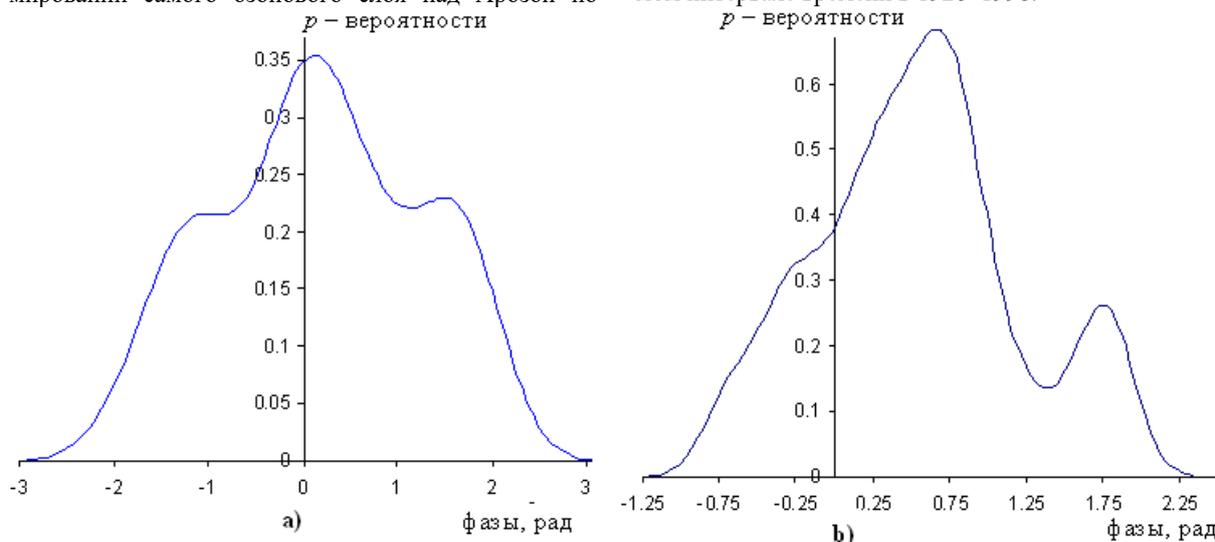


Рис. 6. Графики плотностей распределений фазо-временных характеристик $\varphi(a, b)$: а) температуры воздуха в Арктике $f_{25}(t)$; б) озонового слоя над Арозой $f_{26}(t)$ в 1926–1998 гг. Фазы переменных изменяются в интервале $\mp\pi$ по абсциссе

Fig. 6. Density plots of phase-time characteristics $\varphi(a, b)$: а) air temperature in the Arctic $f_{25}(t)$; б) the ozone layer above Arosa $f_{26}(t)$ in 1926–1998. The phases of the variables vary in the interval $\mp\pi$ on the abscissa

Таблица 2. Коэффициенты корреляций r изменений расстояния R Солнца относительно барицентра f_1 , вулканических извержений Земли f_{11} , озонового слоя в стратосфере над Арозой в Швейцарии f_{26} , температуры воздуха в Арктической зоне f_{25} и других климатических переменных по наблюдениям в 1926–1998,2 гг., вычисленных по вейвлетным фазо-частотным и фазо-временным характеристикам функций $\varphi(a(1:500), b)$

Table 2. Correlation coefficients r of changes in the distance R of the Sun to the barycenter f_1 , volcanic eruptions of the Earth f_{11} , the ozone layer in the stratosphere over Arosa in Switzerland f_{26} , air temperature in the Arctic zone f_{25} and other climatic variables according to observations in 1926–1998,2 by wavelet phase-frequency and phase-time characteristics of functions $\varphi(a(1:500), b)$

Методы Methods	Фазо-частотные характеристики Phase-frequency characteristics $\varphi_f(a, \bar{b})$							Фазо-временные характеристики Phase-time characteristics $\varphi_f(a, b)$						
	f_1	f_5	f_{11}	f_{15}	f_{16}	f_{25}	f_{26}	f_1	f_5	f_{11}	f_{15}	f_{16}	f_{25}	f_{26}
f_1	1							1						
f_5	0,96	1						0,81	1					
f_{11}	0,93	0,93	1					0,30	0,58	1				
f_{15}	-0,24	-0,24	-0,26	1				0,53	0,48	0,41	1			
f_{16}	0,90	0,81	0,87	-0,30	1			0,41	0,69	0,81	0,39	1		
f_{25}	0,46	0,51	0,49	0,45	0,30	1		0,61	0,70	0,55	0,58	0,62	1	
f_{26}	0,94	0,90	0,94	-0,27	0,95	0,44	1	0,40	0,66	0,80	0,36	0,97	0,58	1

Примечание. Коэффициенты корреляций с $r > 0,065$ значимы с вероятностью 0,95 по критерию Стьюдента.

Note. The correlation coefficients with $r > 0,065$ are significant with a probability of 0,95 according to the Student criterion.

Как видно из табл. 2, при сопоставлении фазо-частотных характеристик $\varphi_f(a, \bar{b})$ сравниваемых сигналов наблюдается значительная согласованность изменений переменных f_{26} – озонового слоя, и f_{25} – температуры воздуха в Арктике, с изменениями f_1 , f_5 и f_{11} (расстояния R Солнца до барицентра, Солнечной активности и вулканических извержений) с коэффициентами корреляций $r \geq 0,46$. Уменьшение размеров озонового слоя f_{26} сопровождается ростом температуры воздуха в Арктике f_{25} с коэффициентом $r = 0,44$. Значительно согласованы рост концентрации CO_2 в атмосфере f_{16} и изменения (уменьшение) озонового слоя f_{26} с $r = 0,95$ с вулканическими извержениями f_{11} с $r = 0,87$; наблюдается отрицательная согласованность изменений приземной температуры f_{15} с изменениями f_1 , f_5 , f_{11} , f_{16} и f_{26} с коэффициентами $r \approx -0,25$. Заметим, что все исследуемые переменные изменяются циклически, и коэффициенты корреляций между переменными в некоторых интервалах могут быть и отрицательными, при этом сравниваемые сигналы будут находиться на некоторых частотах в противофазе.

Графики изменений вейвлетных фазо-частотных характеристик $\varphi_f(a, \bar{b})$ переменных, приведенных в табл. 2, в масштабах $a[1:500]$ представлены на рис. 7. На рисунке графики изменений переменных четко раз-

делились на два класса, характеризующих их происхождение. К одному классу относятся изменения переменных $f_1, f_5, f_{11}, f_{16}, f_{26}$, обусловленные изменениями f_1 , расстояния R Солнца относительно барицентра; к другому классу относятся изменения приземной температуры f_{15} и температуры в Арктике f_{25} , обусловленные перераспределением солнечной энергии, получаемой Землей, движениями атмосферных воздушных и океанических водных потоков энергии. Принадлежность изменений переменных к двум типам факторов влияния в табл. 2 выражается в изменении (росте) коэффициентов корреляций между фазо-временными характеристиками $\varphi_f(a, b)$ в строках f_{15} и f_{25} во второй половине табл. 2.

Заметим, что изменения вейвлетных фазо-временные характеристик $\varphi_f(a, b)$ этих же переменных в том же интервале времени также происходят в двух классах, в классе с переменными $f_1, f_5, f_{11}, f_{16}, f_{26}$ и в класс с переменными f_{15}, f_{25} . Эти результаты доказывают, что основным источником двуокиси углерода CO_2 в атмосфере Земли и озоноразрушающих источников в стратосфере является вулканическая деятельность Земли, управляемая движением Солнца относительно барицентра, обусловленным движениями планет Солнечной системы.

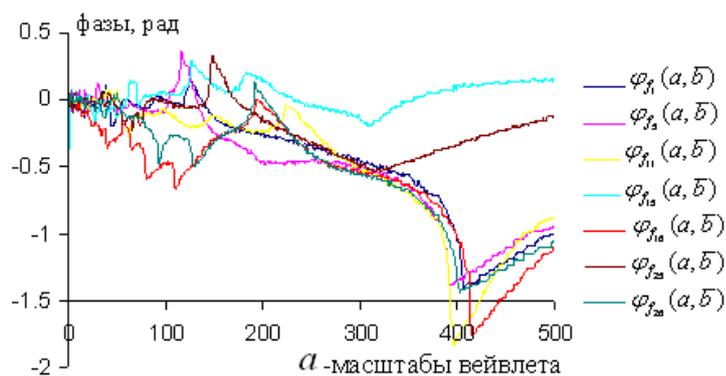


Рис. 7. Графики изменений двух классов вейвлетных фазо-частотных характеристик $\varphi_f(a, \bar{b})$ переменных в Арктической зоне в 1926–1998,2 гг. в вейвлетных масштабах $a[1:500]$ по абсциссе. К первому классу относятся изменения переменных: $\varphi_1(a, \bar{b})$ – бароцентрического движения Солнца, $\varphi_5(a, \bar{b})$ – солнечной активности, $\varphi_{11}(a, \bar{b})$ – вулканических извержений, $\varphi_{16}(a, \bar{b})$ – концентрации двуокиси углерода в атмосфере и озонового слоя; ко второму классу относятся изменения переменных: $\varphi_{15}(a, \bar{b})$ – приземной температуры и $\varphi_{25}(a, \bar{b})$ – температуры в арктической зоне

Fig. 7. Graphs of changes in two classes of wavelet phase-frequency characteristics $\varphi_f(a, \bar{b})$ of variables in the Arctic zone in 1926–1998,2 in wavelet scales $a[1:500]$ along the abscissa. The first class includes changes in variables: $\varphi_1(a, \bar{b})$ the barocentric movement of the Sun, $\varphi_5(a, \bar{b})$ solar activity, $\varphi_{11}(a, \bar{b})$ volcanic eruptions, $\varphi_{16}(a, \bar{b})$ the concentration of carbon dioxide in the atmosphere and the ozone layer $\varphi_{26}(a, \bar{b})$; the second class includes changes in variables: $\varphi_{15}(a, \bar{b})$ surface temperature and temperature in the Arctic zone $\varphi_{25}(a, \bar{b})$

Согласованность изменений гелиокосмических, солнечных переменных и тектонических процессов на Земле

В табл. 3 приведены коэффициенты согласованности изменений гелиокосмических переменных f_1 и f_2 , солнечной активности f_5 , индекса «а» геомагнитной активности Земли f_8 , характеризующей взаимодей-

ствие солнечного ветра и магнитосферы Земли, вулканических извержений f_{11} , зарегистрированных цунами f_{12} , землетрясений f_{13} и природных катастроф f_{14} в Мире в 1901–2000 гг. При этом коррелируются не сами переменные, а их вейвлетные фазо-частотные $\varphi_f(a, b)$ и фазо-временные $\varphi_f(a, \bar{b})$ характеристики.

Таблица 3. Корреляции вейвлетных фазо-частотных и фазо-временных характеристик гелиокосмических, солнечных, климатических и тектонических переменных Земли в 1901–2000 гг.

Table 3. Correlations of the wavelet phase-frequency and phase-time characteristics of the heliocosmic, solar, climatic and tectonic variables of the Earth in 1901–2000

Методы Methods	Фазо-частотные характеристики Phase-frequency characteristics $\varphi_f(a(1:1000), \bar{b})$									Фазо-временные характеристики Phase-time characteristics $\varphi_f(\bar{a}(1:1000), b)$								
	f_1	f_5	f_6	f_8	f_{10}	f_{11}	f_{12}	f_{13}	f_{14}	f_1	f_5	f_6	f_8	f_{10}	f_{11}	f_{12}	f_{13}	f_{14}
f_1	1									1								
f_5	0,89	1								0,57	1							
f_6	-0,62	-0,63	1							-0,20	0,25	1						
f_8	0,79	0,95	-0,70	1						0,10	0,69	0,51	1					
f_{10}	0,92	0,78	-0,75	0,73	1					0,65	0,15	-0,32	-0,10	1				
f_{11}	0,96	0,89	-0,63	0,80	0,88	1				0,34	0,70	0,28	0,51	0,05	1			
f_{12}	0,53	0,44	-0,80	0,49	0,66	0,47	1			0,54	0,04	0,48	0,45	-0,71	-0,21	1		
f_{13}	0,90	0,88	-0,84	0,88	0,94	0,88	0,68	1		0,62	0,20	-0,16	0,00	0,86	0,01	-0,50	1	
f_{14}	-0,63	-0,55	0,40	-0,43	-0,67	-0,64	-0,38	-0,55	1	-0,42	-0,48	-0,63	-0,35	-0,29	-0,45	0,20	-0,39	1

Примечание. Коэффициенты корреляций при $r > 0,07$ на уровне значимости $\alpha = 0,05$ и числе степеней свободы $k = 998$ значимо отличаются от нуля с вероятностью $p = 0,95$.

Note. The correlation coefficients $r > 0,07$ at the significance level $\alpha = 0,05$ and the number $k = 998$ of degrees of freedom significantly differ from zero with a probability $p = 0,95$.

Таблица отображает высокое взаимосогласованное изменение исследуемых переменных, обусловленное близостью их фазо-частотных и фазо-временных характеристик, в особенности значительны коэффициенты корреляций при использовании функций $\varphi_f(a, \bar{b})$ – они отражают меру генетического единства сравниваемых сигналов. Это означает, что сравниваемые сигналы сильно согласованы с изменениями f_1 – изменениями движения Солнца относительно барицентра. Тектонические процессы на Земле проявляются высокими коэффициентами корреляций изменений Солнечной активности f_5 , скорости вращения Земли f_6 , геомагнитной активности f_8 , длительности земных суток f_{10} , вулканических извержений f_{11} , активизации цунами в мире f_{12} , землетрясений f_{13} и ростом катастрофических событий f_{14} . Как видно из второй половины табл. 3, использовании метода вычисления $a_2 = \varphi_f(a, b)$, к катастрофическим событиям чув-

ствительны изменения скорости вращения Земли f_6 , связанные с приложением импульсов сил на поверхность Земли при катастрофических событиях. Согласованности изменений исследуемых переменных в преобразованиях $\varphi_f(a, \bar{b})$ отражены на графиках рис. 8. На рисунке график изменения переменной f_6 – скорости вращения Земли, находится в противофазе с изменениями других переменных, вызванными ответной реакцией неоднородной Земли на внешние воздействия [21]. Аналогичные закономерности получены при анализе переменных в 1968–2009 гг., при этом выявлена высокая согласованность изменений напряженности общего магнитного поля Солнца f_9 с тектоническими процессами на Земле с коэффициентами $r = 0,74 \dots 0,80$ и индексом LOD с $r = 0,65$; изменения переменной f_9 происходят в противофазе с изменениями других переменных.

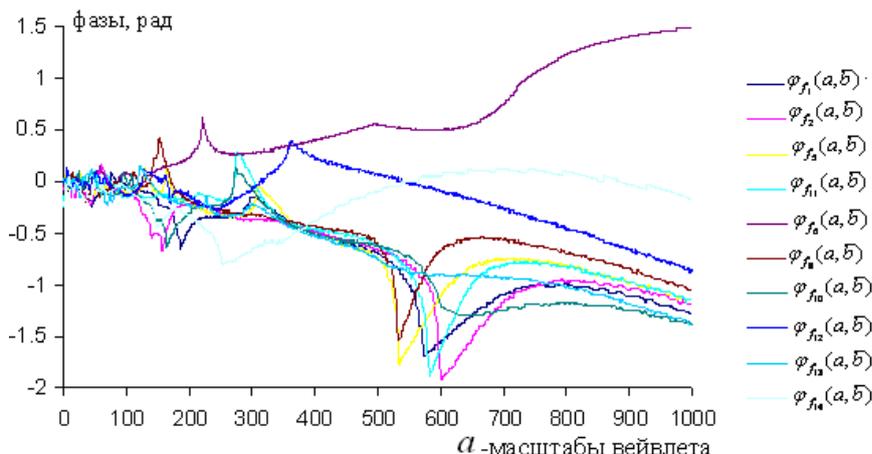


Рис. 8. Графики изменений вейвлетных фазо-частотных характеристик $\varphi_f(a, \bar{b})$: гелиокосмической f_1 , солнечной f_5 , солнечно-земных f_6, f_8, f_{10} , тектонических переменных $f_{11}, f_{12}, f_{13}, f_{14}$ в 1901–2000 гг.; фазы сигналов изменяются по ординате в интервале $\mp\pi$

Fig. 8. Graphs of changes in wavelet phase-frequency characteristics $\varphi_f(a, \bar{b})$: helio-space f_1 , solar variables f_5 , solar-terrestrial f_6, f_8, f_{10} ; tectonic $f_{11}, f_{12}, f_{13}, f_{14}$ variables in 1901–2000; signal phases change ordinate in the interval $\mp\pi$

Основной движущей силой в этих процессах являются гравитационные силы и силы магнитного поля Солнца, обусловленные движениями планет Солнечной системы и приводящие к асимметричным движениям Солнца с изменениями сил гравитации и процессов, происходящих в неоднородной структуре Солнца. Эти силы обуславливают сложные тектонические движения с разными амплитудами в литосфере и в более глубоких неоднородных слоях Земного шара, движения ядра Земли и в неоднородной структуре Солнца [22], вращающихся вокруг своих осей. Гравитационные силы планет Солнечной системы и вращательные движения Солнца и Земли, действующие в разных направлениях, приводят к сложным тектоническим движениям в недрах Солнца и Земли.

Эти движения наблюдаются в виде эруптивных процессов на Солнце [23] и Солнечной активности, вулканических извержений, землетрясений и цунами на Земле. Движения в разных слоях Солнца приводят к изменениям напряженности общего магнитного поля Солнца f_9 [24]. В работах [25–31] анализируются процессы, происходящие в недрах Земли, в литосфере, в земной коре, гидросфере и атмосфере, без привязки этих процессов к бароцентрическим движениям Солнца – основного фактора, влияющего на динамику этих процессов.

Главным выводом исследований по этому разделу является то, что тектонические процессы, происходящие в недрах неоднородных по структуре Солнца и Земли, обусловлены асимметричными движениями Солнца f_1 относительно ее барицентра. В свою очередь такие движения Солнца обусловлены движениями планет-гигантов с разными массами вокруг Солнца на разных орбитах.

Выводы

1. Построением совместных графиков вейвлетных фазо-частотных $\varphi_f(a, \bar{b})$ и фазо-временных $\varphi_f(\bar{a}, b)$ характеристик переменных f_1, f_5, f_{11}, f_{16} и анализом коэффициентов корреляций между этими переменными установлена принадлежность изменений этих переменных в 1656,5–2009 гг. к одному классу; установлено, что изменения переменных f_5, f_{11}, f_{16} (солнечной активности, вулканических извержений и концентрации двуокиси углерода в атмосфере) обусловлены изменениями бароцентрическими движениями Солнца. f_1 .
2. В 1656,5–2009 гг. синхронизованы изменения разностей фаз $\varphi_{f_{15}}(\bar{a}, b) - \varphi_{f_{16}}(\bar{a}, b)$ и $\varphi_{f_{15}}(\bar{a}, b) - \varphi_{f_5}(\bar{a}, b)$ с уравнениями трендов $y_1(t) = 0,0026t - 4,86$ и $y_2(t) = 0,0026t - 4,99$, т. е. изменения фаз CO_2 и солнечной активности S_{act} согласованы с изменениями фазы глобальной приземной температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современные глобальные изменения природной среды. В 2-х т. Т. 1 / под ред. Клиге Р.К., Лукьяновой С.А. – М.: Научный мир, 2006. – 696 с.

3. Построенные изображения разностей фазо-временных характеристик $\varphi_{f_1}(\bar{a}, b) - \varphi_{f_{11}}(\bar{a}, b)$, $\varphi_{f_{11}}(\bar{a}, b) - \varphi_{f_{16}}(\bar{a}, b)$ и $\varphi_{f_{15}}(\bar{a}, b) - \varphi_{f_{16}}(\bar{a}, b)$ позволяют установить и визуализировать закономерности изменений этих функций на задаваемых исследователем частотах, в том числе и на некоторый временной горизонт в будущем.
4. Самоорганизованные колебания: Североатлантическое f_{17} , Тихоокеанское декадное PDO f_{18} и Южное /Эль-Ниньо f_{23} , принадлежащие к наземному классу, синхронизованы с изменениями переменных f_1, f_5, f_{11} , принадлежащих к другому, к классу изменений космического происхождения; энергетической основой этих колебаний является инсоляция Солнца.
5. Исследованиями гелиокосмических и климатических переменных, включая изменения озонового слоя f_{26} над Арозой в Швейцарии, изменений температуры воздуха в Арктике f_{25} в 1926–1998 гг. установлено, что изменения переменных $f_1, f_5, f_{11}, f_{16}, f_{26}$ относятся к классу с космическим происхождением, а изменения переменных f_{15}, f_{25} – к классу с наземным происхождением.
6. Установлено, что изменения переменных $f_5, f_6, f_8 \dots f_{14}$, функционально связанные с тектоническими процессами на Земле, вместе с асимметричными движениями Солнца f_1, f_2 принадлежат к одному классу космического происхождения, обусловленного движением планет Солнечной системы.
7. Вейвлетная функция $\varphi_f(a, b)$ и ее характеристики $\varphi_f(a, \bar{b}), \varphi_f(\bar{a}, b)$ весьма информативны – с их помощью выявлены описанные выше закономерности, происходящие в климатических изменениях, они удобны для наглядного графического представления, сравнения исследуемых функций и могут быть использованы для анализа результатов исследований объектов произвольной природы.
8. Анализом многочисленных переменных, временных рядов $f_1 \dots f_{24}$, изменяющихся в разных интервалах времени, характеризующих относительные изменения расстояний между Солнцем и Землей, взаимодействий процессов, происходящих в недрах Солнца и Земли, вариаций движений Земли и температурных изменений в разных сферах; методом, разработанным в статье, установлена главная закономерность климатических изменений на Земле – согласованность изменений солнечной активности, вулканических извержений, концентраций двуокиси углерода, озонового слоя в атмосфере, тектонических процессов и температурных изменений на Земле под влиянием асимметричных бароцентрических движений Солнца, обусловленных движением планет Солнечной системы.

2. Современные глобальные изменения природной среды. В 2-х т. Т. 2 / под ред. Клиге Р.К., Лукьяновой С.А. – М.: Научный мир, 2006. – 776 с.
3. Современные глобальные изменения природной среды. Т. 3. Факторы глобальных изменений / под ред. Клиге Р.К., Хлыстова А.И. – М.: Научный мир, 2012. – 444 с.

4. Касимов Н.С., Клиге Р.К. Введение. Проблемы глобальных изменений // Современные глобальные изменения природной среды. Т. 3. Факторы глобальных изменений. – М.: Научный мир, 2012. – С. 11–40.
5. Smith T.M., Reynolds R.W. Extended reconstruction of global sea surface temperatures based on COADS database NOAA// Journal Climate. – 2003. – V. 16. – P. 1495–1510.
6. Гушина Д.Ю. Аномалии климата в тропиках Тихого, Индийского и Атлантического океанов // Современные глобальные изменения природной среды. Т. 1. – М.: Научный мир, 2006. – С. 129–174.
7. Obridko V.N., Golyshov S.A., Levitin A.E. Secular and cycle variations of the IMF Bz component and some associated geophysical effects // SOLSPA 2001 Euroconference: Solar Cycle and Space Weather. – Vico Equense, Italy, 24–29 September 2001. – P. 404–407.
8. State of Arctic. Report / J. Richter-Menge, J. Overland, A. Proshutinsky, V. Romanovsky, L. Bengtsson, L. Brigham, M. Dyurgerov, J.C. Gascard, S. Gerland, R. Graversen, C. Haas, M. Karcher, P. Kuhry, J. Maslanik, H. Melling, W. Maslowski, J. Morison, D. Perovich, R. Przybylak, V. Rachold, I. Rigor, A. Shiklomanov, J. Stroeve, D. Walker, J. Walsh / Contribution No. 2952 from NOAA. Pacific Marine Environmental Laboratory. 2006. URL: <https://www.pmel.noaa.gov/pubs/PDF/rich2952/rich2952.pdf> (дата обращения 15.05.2019).
9. Total ozone series at Arosa (CH): homogenization and data comparison / J. Staehelin, A. Renaud, J. Bader, R. McPeters, P. Viatte, B. Hoegge, V. Bugnion, M. Giroud, H. Schill // Journal Geophysics Research. 1998. vol. D5. no. 103, pp. 5827–5841.
10. A physical reconstruction of cosmic ray intensity since 1610 / I.G. Usoskin, K. Mursula, S.K. Solanki, M. Schussler, G.A. Kovaltsov // Journal Geophysics Research. – 2002. – V. 107 (A11). – P.1374–1380 DOI: 10.1029/2002JA009343. URL: <http://cc.oulu.fi/~usoskin/personal/2002ja009343.pdf> (дата обращения 15.05.2019).
11. Алексеев В.И. Вейвлет-анализ динамики изменений явления Эль-Ниньо и его прогнозирование // Вестник Югорского государственного университета. – 2018. – Т. 3 (50). – С. 75–87.
12. Кремер Н.Ш. Математическая статистика. – М.: ЮРАЙТ, 2018. – 259 с.
13. Sidorenkov N.S. The interaction between Earth's rotation and geophysical processes. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2009. – 305 p.
14. Darwin G.H. On the precession of a viscous spheroid and on the remote history of the Earth // Proceedings of the Royal Society of London, 1879. vol. 170. pp. 447–530.
15. Darwin G.H. On the secular changes in the elements of the orbit of a satellite revolving about a tidally distorted planet // Proceedings of the Royal Society of London. – 1880. – V. 171. – P. 713–891.
16. Syvrotkin V.L. Hydrogen degassing of the Earth: natural disasters and the biosphere // Man and the Geosphere / Ed. by I.V. Florinsky. – New York: Nova Science Publ., 2010. – P. 307–347.
17. The Antarctic ozone depletion caused by Erebus volcano gas emissions / V.V. Zuev, N.E. Zueva, E.S. Savelieva, V.V. Gerasimov // Atmospheric Environment. – 2015. – V. 122. – P. 393–399.
18. Zuev V.V., Zueva N.E., Savelieva E.S. Temperature and ozone anomalies as indicators of volcanic soot in the stratosphere // Atmospheric and Oceanic Optics. – 2015. – V. 28. – № 1. – P. 100–106.
19. Volcanogenic nanosized carbon aerosol in the stratosphere / V.V. Zuev, N.E. Zueva, P.K. Koutsenogii, E.S. Savelieva // Chemical Sustaining Deviation. – 2014. – V. 22. – № 1. – P. 81–86.
20. Current problems of global change / S.P. Perov, B.H. Subbaraya, D. Offermann, I.L. Galkina, G.M. Kruchenitsky // Proc. of International Conference. Forecasting Monsoons from Days to Years. – Delhi, India, 21–22 March, 2001. – P. 164–166.
21. Dickey J.O. Earth rotation // Global Earth Physics: a handbook of physical constants American Geophysical Union / Ed. by T.J. Ahrens. – Washington: American Geophysical Union, 1995. – P. 356–368.
22. Severino G. The structure and evolution of the Sun. – 2017. – 283 p. URL: <https://www.twirpx.com/file/2367219> (дата обращения 15.05.2019).
23. Филиппов Б.П. Эруптивные процессы на Солнце. – М.: Изд-во физико-математической литературы. 2007. – 216 с.
24. Сотникова Р.Т., Кашапова Л.К. Введение в физику Солнца. – Иркутск: Изд-во Иркутского госуниверситета, 2012. – 195 с.
25. Кислов А.В., Суркова Г.В. Климатология. – М: ИНФРА, 2017. – 324 с.
26. Тюпин В.Н. Динамика изменения рельефа поверхности Земли при коллизии литосферных плит // Научные ведомости. Серия: Естественные науки. – 2017. – Т. 43. – № 1. – С. 42–51.
27. Рогожин Е.А. Тектоническая позиция, геологические проявления очагов и афтершоковые процессы серии сильных землетрясений 2016–2017 гг. в центральной Италии // Геотектоника. – 2017. – № 6. – С. 96–105.
28. Трифонов В.Г., Соколов С.Ю. Подлитосферные течения в мантии // Геотектоника. 2017. – № 6. – С. 3–17.
29. Тюпин В.Н. Взрывные и геомеханические процессы в трещиноватых напряженных горных массивах. – Белгород: ИД «Белгород», 2017. – 192 с.
30. Метелкин Д.В., Казанский А.Ю. Геотектоника и геодинамика: основы магнитотектоники. – М.: ЮРАЙТ. 2019. – 126 с.
31. Климов Г.К., Климова А.И. Науки о Земле. – М.: ИНФРА-М, 2017. – 390 с.

Поступила 16.06.2020 г.

Информация об авторе

Алексеев В.И., доктор технических наук, профессор Института цифровой экономики Югорского государственного университета.

UDC 517.9; 004; 551.58

STUDYING THE CHANGES IN GLOBAL CLIMATE USING WAVELET PHASE-FREQUENCY FUNCTIONS, PHASE-FREQUENCY AND PHASE-TEMPORAL CHARACTERISTICS OF HELOCOSMIC AND CLIMATIC VARIABLES. PART 2

Valery I. Alekseev,
v_alekseev@ugrasu.ru

Uygra State University,
16, Chekhov street, Khanty-Mansiysk, 628012, Russia.

The relevance of the research is caused by the need to establish the true reasons and patterns of global climate change on Earth.

The aim of the research is to apply the method of calculating temporal wavelet phase-frequency functions, phase-frequency and phase-time characteristics developed using the continuous wavelet transformations in order to establish patterns of changes in the global climate, in particular, consistency of changes in solar variables with self-organized Pacific decade, North Atlantic and Southern/El Niño fluctuations, changes in the ozone layer in the stratosphere and warming in the Arctic zone of Russia, tectonic processes of the Earth.

Objects: time series of changes in solar and climatic variables, indices of North Atlantic and Southern/El Niño fluctuations, Pacific decadal fluctuations, series of Earth tectonic processes, series of changes in ozone standing in the stratosphere and air temperature in the Arctic.

Methods: continuous direct wavelet transform of the source data using a complex wavelet with the calculation of time wavelet phase-frequency functions, phase-frequency and phase-time characteristics of variables, cluster analysis; assessment and analysis of densities of phase-time characteristics; evaluation and analysis of correlation coefficients between the phase-frequency and phase-time characteristics of variables in equal time intervals.

Results. Calculating the correlation matrices between the wavelet phase-frequency characteristics of the variables and constructing joint graphs of the phase-frequency and phase-time characteristics of these variables at specified time intervals, it was found that the changes in solar variables, solar activity, volcanic eruptions of the Earth, carbon dioxide and ozone concentrations in the atmosphere strata of the stratosphere, earthquakes, tsunamis and natural disasters, changes in the Earth's rotational speed and the duration of Earth's days belong to class-stand volatilities variables. These variabilities are caused by the changes in the distance of the Sun from the barycenter. The author established a close relationship between the oscillatory processes of heliocosmic variables, solar activity and volcanic processes on Earth, changes in atmospheric carbon dioxide concentration with self-organized processes of the North Atlantic, Pacific and Southern Oscillation (El Niño), associated with changes in the Earth's rotational speed and the duration of Earth days. It was substantiated that the growth of the Earth's volcanic activity in modern times leads to decrease in the ozone layer in the stratosphere, increase in solar radiation and surface temperature. In particular, these processes are strongly manifested in the Arctic zone of Russia. It is shown that the changes in surface temperature on Earth are caused by the changes in solar activity, the greenhouse effect, changes in ocean temperature and air temperature over land and ocean. The construction of images of temporal wavelet phase-frequency functions of phase-time characteristics of variables allows visualizing the history of changes of variables in time and in the phase-frequency domain and predicting these changes to a certain time horizon at characteristic frequencies.

Key words:

Global climate change, continuous direct wavelet transform, wavelet time phase-frequency function, wavelet phase-frequency and phase-time characteristics, correlation coefficients, ozone layer, warming in the Arctic, tectonic processes in the Earth's interior, oceanic self-organized oscillations.

REFERENCES

1. *Sovremennye globalnye izmeneniya prirodnoy sredy* [Modern global changes in the environment]. Eds. R.K. Klige, S.A. Lukyanova. Moscow, Nauchny mir Publ., 2006. Vol. 1, 696 p.
2. *Sovremennye globalnye izmeneniya prirodnoy sredy* [Modern global changes in the environment]. Eds. R.K. Klige, S.A. Lukyanova. Moscow, Nauchny mir Publ., 2006. Vol. 2, 776 p.
3. *Sovremennye globalnye izmeneniya prirodnoy sredy* [Modern global changes in the environment]. T. 3. Faktory globalnykh izmeneni [Factors of global change] Eds. R.K. Klige, A.I. Khlystova. Moscow, Nauchny mir Publ., 2012. 444 p.
4. Kasimov N.S., Klige R.K. Vvedenie. Problemy globalnykh izmeneniy [Introduction. Problems of global changes]. *Sovremennye globalnye izmeneniya prirodnoy sredy* [Modern global changes in the natural environment]. T. 3. Faktory globalnykh izmeneniy [Factors of global change]. Moscow, Nauchny mir Publ, 2012. pp. 11–40.
5. Smith T.M., Reynolds R.W. Extended Reconstruction of Global Sea Surface Temperatures Based on COADS database NOAA. *Journal Climate*, 2003, vol. 16, pp. 1495–1510.
6. Guschina D.Yu. Anomalii klimata v tropikakh Tikhogo, Indiyanskogo i Atlanticheskogo okeanov [Climate anomalies in the tropics of the Pacific, Indian and Atlantic oceans]. *Sovremennye globalnye izmeneniya prirodnoy sredy* [Modern global changes in the natural environment]. Moscow, Nauchnyy mir Publ, 2006. pp. 129–174.
7. Obridko V.N., Golyshev S.A., Levitin A.E. Secular and cycle variations of the IMF Bz component and some associated geophysical effects. *SOLSPA 2001 Euroconference: Solar Cycle and Space Weather*. Vico Equense, Italy, 24–29 September 2001. P. 404–407.
8. Richter-Menge J., Overland J., Proshutinsky A., Romanovsky V., Bengtsson L., Brigham L., Dyurgerov M., Gascard JC, Gerland S., Graverson R., Haas C., Karcher M., Kuhry P., Maslanik J., Melling H., Maslowski W., Morison J., Perovich D., Przybylak R., Rachold V., Rigor I., Shiklomanov A., Stroeve J., Walker D., Walsh J. State of Arctic Report. Contribution No. 2952 from NOAA. *Pacific Marine Environmental Laboratory*. 2006. Available at: <https://www.pmel.noaa.gov/pubs/PDF/rich2952/rich2952.pdf> (accessed 05 May 2019).
9. Staehelin J., Renaud A., Bader J., McPeters R., Viatte P., Hoegge B., Bugnion V., Giroud M., Schill H. Total ozone series at Arosa (CH): homogenization and data comparison. *Journal Geophysical Research*, 1998, vol. D5, no. 103, pp. 5827–5841.
10. Usoskin I. G., Mursula K., Solanki S.K., Schussler M., Kovaltsov G.A. A physical reconstruction of cosmic ray intensity since 1610. *Journal Geophysical Research*, 2002, vol. 107 (A11), pp. 1374–1380. DOI: 10.1029/2002JA009343. Available at: <http://cc.oulu.fi/~usoskin/personal/2002ja009343.pdf> (accessed 05 May 2019).

11. Alekseev V.I. Weyvlet-analiz dinamiki izmeneniy yavleniya El-Nino i ego prognozirovaniye [Wavelet analysis of the dynamics of changes in the El Nino phenomenon and its forecasting]. *Vestnik Yugorskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2018, vol. 3 (50), pp. 75–87.
12. Kremer N.Sh. *Matematicheskaya statistika* [Mathematical statistics]. Moscow, Yurayt Publ., 2018. 259 p.
13. Sidorenkov N.S. *The interaction between Earth's rotation and geophysical processes*. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2009. 305 p.
14. Darwin G.H. On the precession of a viscous spheroid and on the remote history of the Earth. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1879, vol. 170, pp. 447–530.
15. Darwin G.H. On the secular changes in the elements of the orbit of a satellite revolving about a tidally distorted planet. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1880, vol. 171, pp. 713–891.
16. Syvorotkin V.L. Hydrogen degassing of the Earth: Natural disasters and the biosphere. *Man and the Geosphere*. Ed. by I.V. Florinsky. New York, Nova Science Publ., 2010. pp. 307–347.
17. Zuev V.V., Zueva N.E., Savelieva E.S., Gerasimov V.V. The Antarctic ozone depletion caused by Erebus volcano gas emissions. *Atmospheric Environment*, 2015, vol. 122, pp. 393–399.
18. Zuev V.V., Zueva N.E., Savelieva E.S. Temperature and ozone anomalies as indicators of volcanic soot in the stratosphere. *Atmospheric and Oceanic Optics*, 2015, vol. 28, no. 1, pp. 100–106.
19. Zuev V.V., Zueva N.E., Koutsenogii P.K., Savelieva E.S. Volcanogenic nanosized carbon aerosol in the stratosphere. *Chemical Sustaining Deviation*, 2014, vol. 22, no. 1, pp. 81–86.
20. Perov S.P., Subbaraya B.H., Offermann D., Galkina I.L., Kruchenitsky G.M. Current problems of global change. *Proc. of International Conference. Forecasting Monsoons from Days to Years*. Delhi, India, March 21–22, 2001. pp. 164–166.
21. Dickey J.O. Earth rotation. Ed. by T.J. Ahrens. *Global Earth Physics: a handbook of Physical Constants American Geophysical Union*, Washington, 1995. pp. 356–368.
22. Severino G. *The structure and evolution of the Sun*. 2017. 283 p. Available at: <https://www.twirpx.com/file/2367219> (accessed 05 May 2019).
23. Filippov B.P. *Eruptivnye protsessy na Solntse* [Eruptive processes in the Sun]. Moscow, Izdatel'stvo fiziko-matematicheskoy literatury, 2007. 216 p.
24. Sotnikova R.T., Kashapova L.K. *Vvedenie v fiziku Solntsa* [Introduction to the physics of the sun]. Irkutsk, Irkutsk State University Publ., 2012. 195 p.
25. Kislov A.V., Surkova G.V. *Klimatologiya* [Climatology]. Moscow, INFRA Publ., 2017. 324 p.
26. Tyupin V.N. Dinamika izmeneniya relefa poverkhnosti Zemli pri kollizii litosfernykh plit [The dynamics of changes in the relief of the Earth's surface during a collision of lithospheric plates]. *Nauchnye vedomosti. Seriya: Estestvennyye nauki*, 2017, vol. 43, no. 1, pp. 42–51.
27. Rogozhin E.A. Tektonicheskaya pozitsiya, geologicheskie proyavleniya ochagov i aftershokovye protsessy serii silnykh zemletryaseniy 2016–2017 gg. v tsentralnoy Italii [The tectonic position, the geological manifestations of the foci and the aftershock processes of the series of strong earthquakes of 2016–2017 in central Italy]. *Geotektonika*, 2017, no. 6, pp. 96–105.
28. Trifonov V.G., Sokolov S.Yu. Podlitosfernye techeniya v mantii [Sublithospheric currents in the mantle]. *Geotektonika*, 2017, no. 6, pp. 3–17.
29. Tyupin V.N. *Vzryvnye i geomekhanicheskie protsessy v treshchinovatykh napryazhennykh gornyykh massivakh* [Explosive and geomechanical processes in fractured stressed mountain ranges]. Belgorod, ID Belgorod Publ., 2017. 192 p.
30. Metelkin D.V., Kazanskiy A.Yu. *Geotektonika i geodinamika: osnovy magnetotektoniki* [Geotectonics and geodynamics: the basics of magnetotectonics]. Moscow, Yurayt Publ., 2019. 126 p.
31. Klimov G.K., Klimova A.I. *Nauki o Zemle* [Earth sciences]. Moscow, INFRA Publ., 2017. 390 p.

Received: 16 June 2020.

Information about author

Alekseev V.I., Dr. Sc., professor, Uygra State University.

УДК 622.24.063.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФОРМИАТА НАТРИЯ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ КРАХМАЛСОДЕРЖАЩЕГО ГЛИНИСТОГО БУРОВОГО РАСТВОРА

Конесев Геннадий Васильевич¹,
KonesevGV@mail.ru

Ахаев Рустам Радикович¹,
unixru@mail.ru

Дихтярь Татьяна Дмитриевна²,
dihhtd@gmail.com

Мамаева Оксана Георгиевна¹,
oxana.mamaeva2013@yandex.ru

Вязниковцев Сергей Федорович¹,
kontakt-sintez@yandex.ru

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

² Филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Октябрьском,
Россия, 452620, г. Октябрьский, ул. Девонская, 54.

Актуальность работы обусловлена необходимостью сохранения свойств буровых растворов, содержащих крахмальные реагенты, в условиях высокой минерализации и длительного воздействия повышенных температур.

Цель: экспериментально определить температурный интервал и оптимальные концентрации эффективного применения формиата натрия в составе буровых растворов, содержащих крахмальные реагенты.

Объекты: крахмалсодержащий глинистый буровой раствор с разными концентрациями натриевых солей (хлорида натрия и формиата натрия).

Методы: определение фильтрационных и реологических параметров согласно ГОСТ 33213-2014 (ISO 10414-1:2008) после старения буровых растворов при повышенных температурах с использованием термоячеек; проведение опытов методом построения матрицы центрального композиционного планирования и математической обработки результатов экспериментальных данных.

Результаты. Проведен сравнительный анализ свойств глинистых буровых растворов, содержащих крахмальный реагент, с использованием хлорида натрия NaCl и формиата натрия HCOONa, после длительного нахождения системы в условиях высоких температур. Показано, что природа соли оказывает значительное влияние на термостойкость крахмалсодержащего бурового раствора: хлорид натрия не обеспечивает термостабильности раствора; формиат натрия позволяет обеспечить термостойкость крахмалсодержащего бурового раствора до 140–160 °С. Получены уравнения регрессии второго порядка, описывающие зависимость показателя фильтрации и реологических параметров крахмалсодержащего глинистого бурового раствора от температуры и концентрации формиата натрия. Установлено, что термостойкость крахмального реагента при совместном применении с формиатом натрия повышается вследствие высокой растворимости соли, которая подавляет гидратацию полисахарида и, соответственно, замедляет его гидролиз при воздействии высоких температур. Выявлено, что эффективная концентрация натриевой соли муравьиной кислоты как термостабилизатора в составе крахмалсодержащего бурового раствора зависит от температуры применения системы: при низких концентрациях соли термостойкость обеспечивается в диапазоне 100–133 °С за счет хорошей активности крахмала; при высоких концентрациях соли – в диапазоне 133–160 °С – за счет низкого содержания свободной воды в системе вследствие высокой растворимости формиата натрия. Показано, что формиат натрия не предотвращает набухание глин, а наоборот, способен оказывать на них пептизирующее действие.

Ключевые слова:

Полисахарид, деструкция, термостойкость, минерализация, формиат, буровой раствор, соль, крахмал.

Введение

Для бурения мощных толщ галитовых отложений в условиях высоких пластовых давлений и температур требуются соленасыщенные утяжеленные термостойкие буровые растворы. В качестве соли в составе этих буровых растворов чаще всего используют хлористый натрий, а регулятором фильтрации выступают крахмальные реагенты. Однако применение последних ограничивается их термостойкостью (121 °С). Попытки многих исследователей повысить устойчи-

вость полисахарида к высоким температурам оказались успешными только в составе пресных растворов за счет дополнительного введения термостабилизирующих добавок [1–6]; при использовании же буровых растворов, насыщенных хлористым натрием, обеспечить термостойкость крахмальных реагентов выше 120 °С до сих пор не удалось [3–5].

Сегодня в России и за рубежом широкую популярность приобретают растворы на основе солей муравьиной кислоты (формиатов), которые обеспечива-

ют стабильность в условиях высоких температур таких полисахаридов, как ксантан [7, 8], полианионная целлюлоза [8, 9], карбоксиметилцеллюлоза [10], либо полисахаридных композиций, содержащих одновременно ПАЦ и крахмал [11, 12], ксантан и крахмал [13, 14].

Данных о непосредственном влиянии формиатов на термостойкость крахмальных реагентов нет; кроме того, в научных публикациях отсутствует сравнение их эффективности с хлоридом натрия, традиционно применяемым в соленасыщенных растворах. Предварительные лабораторные испытания также показали противоречивые результаты – в каких-то случаях соли муравьиной кислоты обеспечивают устойчивость к высоким температурам крахмалсодержащих растворов, а в каких-то, наоборот, ухудшают, даже при температурах ниже 120 °С. Все это потребовало тщательного изучения влияния формиатов на термостойкость крахмальных реагентов.

Необходимость проведения таких исследований дополнительно обусловлена перспективностью применения формиатов для бурения соляных пород – из-за высокой растворимости в воде они намного эффективней, чем хлористый натрий, могут подавлять растворимость галитовых отложений, а также дадут возможность получать растворы высоких плотностей с более низким содержанием твердой фазы (табл. 1).

Таблица 1. Предельная растворимость в воде солей и максимально возможная плотность водных растворов [15]

Table 1. Solubility of salts in water and the highest possible density of brines [15]

Название соли Name of salt	Растворимость в воде при температуре 20 °С, г/100г воды Solubility in water at 20 °С, g/100 g of water	Максимально возможная плотность раствора, кг/м ³ Highest possible density of the solution, kg/m ³
Хлорид натрия Sodium chloride	35,9	1197
Формиат натрия Sodium formate	97,2	1330
Формиат калия Potassium formate	337,0	1590
Формиат цезия Cesium formate	446,0	2300

Влияние типа соли на свойства крахмалсодержащего бурового раствора, находящегося в условиях длительного воздействия повышенных температур

Эффективное влияние формиатов на термостойкость полисахаридов исследователи объясняют высокой растворимостью солей [16], повышенными значениями рН [15], низкой активностью микроорганизмов [17].

При насыщении буровых промысловых жидкостей хлористым натрием, за исключением нейтральных значений рН, также снижается активность воды и практически прекращается деятельность микроорганизмов. Однако устойчивость полисахаридов к воздействию высоких температур в присутствии этой соли более низкая.

Для того чтобы убедиться, что на термостойкость крахмалсодержащего бурового раствора оказывает влияние не только степень минерализации, но и тип соли, в качестве объектов исследования были выбраны две соли с одинаковым катионом и разными анионами – традиционно используемый хлорид натрия и потенциально перспективный формиат натрия. Различие в анионах влияет не только на степень их растворимости, но и способствует тому, что каждая соль создает свой рН водной среды, имеющий огромное значение в системах буровых растворов.

Натрий хлористый NaCl – соль сильного основания и сильной кислоты, вследствие чего не подвергается гидролизу и рН среды нейтральный (рН~7); формиат натрия HCOONa – соль сильного основания и слабой кислоты, поэтому гидролизует по анионному типу, в результате чего образуются гидроксид-ионы (ОН⁻) и рН среды имеет щелочную реакцию (рН>7).

Гидролиз соли – процесс равновесный, поэтому постоянное наличие гидроксид-ионов в дисперсионной среде бурового раствора, в состав которого входит формиат натрия, будет способствовать образованию буферной системы со стабильным значением рН в интервале 8–10 [18]. Следовательно, формиат натрия, в отличие от хлорида натрия, не должен обладать ингибирующим действием по отношению к глине, а даже, наоборот, в какой-то степени может способствовать ее пептизации. Стабильное присутствие гидроксильных ионов в дисперсионной среде бурового раствора должно оказывать благоприятное влияние на крахмальный полисахарид при повышенных температурах – предотвращается снижение рН до диапазона, в котором может произойти кислотный гидролиз [15].

Таблица 2. Состав базового глинистого крахмалсодержащего бурового раствора

Table 2. Composition of the basic clay starch-containing drilling mud

Наименование реагента Reagent name	Назначение/Purpose	Концентрация, мас. % Concentration, wt. %
Дарсан/Darsan	Бактерицид/Bactericide	0,1
NaOH	Регулятор рН/pH regulator	0,3
ПБМА РВМА	Дисперсная фаза; структурообразователь Dispersed phase; builder	4
Сульфированный битум Sulphonated bitumen	Стабилизатор глинистой суспензии Clay slurry stabilizer	1,9
Крахмал «НД-техник» Starch «ND-technician»	Понизитель фильтрации Filtration reducer	2
Мел/Chalk	Кольматант, утяжелитель Colmatant, weighting compound	8

Исследуемая соль добавлялась в определенной концентрации к базовому глинистому крахмалсодержащему буровому раствору (табл. 2), после чего он заливался в термоячейки и подвергался старению при

температуре 160 °С в течение 32 часов. По истечении заданного времени извлеченный из ячейки буровой раствор перемешивали и определяли его технологические параметры в соответствии с ГОСТ 33213-2014 (ISO 10414-1:2008) [19]. Аналогичные операции также были проведены с базовым глинистым буровым раствором. Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 3.

Таблица 3. Технологические параметры базового и с добавлением соли крахмал-содержащего глинистого бурового раствора после 32 часов термостатирования при температуре 160 °С

Table 3. Technological parameters of the base and with the addition of salt starch-containing clay drilling mud after 32 hours of thermostating at 160 °С

Раствор Drilling fluid/mud	ПФ, мл/30 мин API fl. loss, ml/30 min	ПВ, мПа·с PV, mPa·sec	ДНС, дПа YP, dPa	СНС _{10с} , дПа Gel _{10sec} , dPa	СНС _{10мин} , дПа Gel _{10min} , dPa	pH
Базовый раствор (Б.Р.) Base mud (В.М.)	8	7	38	17	45	8,8
Б.Р.+8,98 % NaCl В.М.+8,98 % NaCl	10	6,6	28	6	12	7,8
Б.Р.+17,95 % NaCl В.М.+17,95 % NaCl	16	10,1	21	3	7	7,5
Б.Р.+35,9 % NaCl В.М.+35,9 % NaCl	17	12,5	2,9	1,2	1,8	7,3
Б.Р.+24,3 % HCOONa В.М.+ 24,3 % HCOONa	18	12,6	38	22	28	9,5
Б.Р.+48,6 % HCOONa В.М.+48,6 % HCOONa	19	24,3	42	19	23	9,6
Б.Р.+97,2 % HCOONa В.М.+97,2 % HCOONa	8	33,7	53	18	22	9,6

Анализ данных, представленных в табл. 3, показывает, что увеличение концентрации хлорида натрия в составе бурового раствора ведет к росту показателя фильтрации и снижению реологических параметров, характеризующих структурно-механические свойства буровых растворов (ДНС и СНС), что обусловлено коагулирующим действием соли по отношению к глине. При этом значения показателей фильтрации при 17,95 и 35,9 % NaCl практически сопоставимы, хотя при средней концентрации соли полной коагуляции глины еще не наблюдается. Следовательно, максимально возможный показатель фильтрации крахмалсодержащего бурового раствора, в случае применения хлорида натрия, обусловлен полной деградацией полисахарида при 160 °С.

Неоднозначно влияние на технологические параметры формиата натрия. При минимальной и средней концентрации соли показатель фильтрации имеет достаточно высокие значения, а при максимальной концентрации – значение показателя фильтрации такое же, как у базового пресного раствора. Отсюда возникает вопрос, либо при данной температуре (160 °С) 24,3 и 48,6 % формиата натрия недостаточно для обеспечения термостойкости бурового раствора,

содержащего крахмальный полисахарид, либо данная температура слишком высока для этих концентраций и область их эффективного воздействия находится в интервале более низких значений.

Увеличение концентрации формиата натрия в составе крахмалсодержащего бурового раствора ведет к росту ДНС и незначительному снижению СНС, при этом значения СНС, измеренные через 10 с и 10 мин нахождения в покое технологической жидкости, достаточно близки, что напоминает поведение безглинистых биополимерных буровых растворов на основе ксантановой смолы с быстроформирующейся структурой.

Если предположить, что под действием соли муравьиной кислоты действительно идет пептизация глины, то с увеличением концентрации формиата натрия происходил бы рост не только ДНС, но и СНС, при этом значения СНС имели бы прогрессирующий характер во времени как у базового раствора; показатель фильтрации вследствие пептизации глины с увеличением концентрации формиата натрия должен был бы снижаться. Однако данных явлений мы не наблюдаем.

Если допустить, что увеличение пластической вязкости при добавлении солей в обоих случаях обусловлено в основном повышением вязкости дисперсионной среды, то существенное влияние формиата натрия на реологические параметры крахмалсодержащего бурового раствора (ДНС и СНС) при температуре испытания, возможно, связано с особенностями взаимодействия при повышенных температурах крахмального полисахарида с формиатом натрия – либо изменяются внутри- и межмолекулярные водородные связи между полимерными цепями в присутствии соли муравьиной кислоты, либо происходит химическое взаимодействие полисахарида с формиатом натрия (например, сшивка полимерных цепей или продуктов термодеструкции формиат-ионом).

Таким образом, на основании проведенных исследований, мы можем заключить, что природа соли, добавляемой к крахмалсодержащему глинистому буровому раствору, оказывает значительное влияние на его свойства при воздействии повышенных температур; формиат натрия, в отличие от хлорида натрия, не обладает коагулирующим действием по отношению к глине и при максимальной концентрации (97,2 %) может обеспечить стабильность раствора до 160 °С включительно.

Влияние концентрации формиата натрия и температуры на свойства крахмалсодержащего бурового раствора

Неоднозначное влияние натриевой соли муравьиной кислоты на свойства крахмалсодержащего бурового раствора при воздействии высоких температур потребовало проведения исследований, направленных на определение оптимальных концентраций формиата натрия и рабочих интервалов температур, при которых данная соль будет эффективно обеспечивать термостойкость крахмального полисахарида.

Для проведения исследований был выбран базовый глинистый буровой раствор, состав которого и назначение каждого компонента представлены в табл. 4. Выбор глины в качестве структурообразователя, так же как и в предыдущем случае (табл. 2), обусловлен исключением из состава другого полисахарида, а именно ксантана.

Таблица 4. Состав базового глинистого крахмалсодержащего бурового раствора

Table 4. Composition of the basic clay starch-containing drilling fluid

Наименование реагента Reagent name	Назначение Purpose	Концентрация, мас. % Concentration, wt. %
Дарсан/Darsan	Бактерицид/Bactericide	0,1
NaOH	Регулятор pH/pH regulator	0,3
ПБМА РВМА	Дисперсная фаза; структурообразователь Dispersed phase; builder	4
Крахмал «НД-техник» Starch «ND-technician»	Понижитель фильтрации Filtration reducer	2
Мел/Chalk	Кольматант, утяжелитель Colmatant, weighting compound	8

Реализацию этих исследований осуществляли с привлечением программного обеспечения «Statistica» для построения матрицы центрального композиционного планирования эксперимента [20], в котором варьируемыми факторами являлись концентрация соли и температура. Показатель фильтрации глинистого крахмалсодержащего бурового раствора изучался в интервале температур 25–160 °С, а реологические параметры – в интервале 100–160 °С (выбор этих диапазонов температур, как существенно влияемых на исследуемые свойства, – следствие анализа полученных математических моделей на основании экспериментальных данных). Значения варьируемых факторов представлены в табл. 5; матрица планирования эксперимента с результатами выходных значений показателя фильтрации – в табл. 6, а реологических параметров – в табл. 7.

В ходе проведения эксперимента формиат натрия в определенной концентрации, согласно матрице планирования эксперимента, добавлялся к базовому глинистому крахмалсодержащему буровому раствору (табл. 4), который затем заливался в термоячейки и подвергался старению при заданной температуре в течение 16 часов. По истечении установленного времени извлеченный из ячейки буровой раствор перемешивали и определяли его технологические параметры в соответствии с ГОСТ 33213-2014 (ISO 10414-1:2008) [19].

По результатам серии экспериментов, представленных в табл. 6, 7, с помощью модуля «Анализ экспериментальных данных плана» ПО «Statistica» получены математические модели зависимости показателя фильтрации и реологических параметров от концентрации формиата натрия и температуры в виде уравнений регрессий второго порядка с действительными значениями коэффициентов:

$$PF = 15,78255 + 0,20246 \cdot x_1 - 0,29699 \cdot x_2 - 0,00152 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,00159 \cdot x_1^2$$

$$PB = 58,64093 - 2,9752 \cdot x_1 + 0,00924 \cdot x_1^2 - 0,00346 \cdot x_2^2 + 0,02644 \cdot x_1 \cdot x_2 - 6,332 \cdot 10^{-7} \cdot x_1^2 \cdot x_2^2,$$

$$DHC = -1308,74 + 21,79 \cdot x_2 - 0,08 \cdot x_2^2,$$

$$CHC_{10c} = -688,074 + 11,27 \cdot x_2 - 0,043 \cdot x_2^2,$$

$$CHC_{10min} = -791,852 + 13,237 \cdot x_2 - 0,051 \cdot x_2^2,$$

где x_1 – концентрация формиата натрия, %; x_2 – температура, °С.

Таблица 5. Значения варьируемых факторов для изучения их влияния на показатель фильтрации и реологические параметры глинистого крахмалсодержащего бурового раствора

Table 5. Values of variable factors for studying the filtration rate and rheological parameters of clay starch-containing drilling mud

Уровень варьируемых факторов Level of variable factors	Обозначение кодового Code designation	Показатель фильтрации API fl. loss		Реологические параметры Rheological parameters	
		Соль, мас. % Salt, wt. %	Температура, °С Temperature, °C	Соль, мас. % Salt, wt. %	Температура, °С Temperature, °C
Основной уровень Main level	0	72,9	100	72,9	130
Интервал варьирования Variation interval	ΔXi	24,3	67,5	24,3	30
Верхний уровень Upper level	1	97,2	160	97,2	160
Нижний уровень Lower level	-1	48,6	25	48,6	100

Таблица 6. Матрица центрального композиционного планирования и результаты определения показателя фильтрации крахмалсодержащего бурового раствора через 16 часов старения при разных уровнях варьируемых факторов (концентрации формиата натрия и температуры)

Table 6. Matrix of central compositional planning and the results of determining the filtration rate of starch-containing drilling fluid at different levels of variable factors (sodium formate concentration and temperature) after 16 hours of temperature control

Место плана Place of the plan	Номер опыта Experience number	Соль (X ₁) Salt (X ₁)	Температура (X ₂) Temperature (X ₂)	ПФ, мл/30мин API fl. loss, ml/30min
Ядро плана ПФЭ 2 ² Core of the FFE 2 ² plan	1	-1	-1	17,0
	2	-1	1	7,0
	3	1	-1	25,0
	4	1	1	5,0
Звездные точки Star points	5	-1	0	5,2
	6	1	0	7,6
	7	0	-1	22,0
	8	0	1	6,0
Центр плана Plan center	9	0	0	4,9
	10	0	0	4,9

Таблица 7. Матрица центрального композиционного планирования и результаты определения реологических параметров крахмалсодержащего бурового раствора через 16 часов старения при разных уровнях варьируемых факторов (концентрации формиата натрия и температуры)

Table 7. Matrix of central compositional planning and the results of determining the rheological parameters of starch-containing drilling fluid at different levels of variable factors (concentration of sodium formate and temperature) after 16 hours of temperature control

Место плана Place of the plan	Номер опыта Experience number	Соль (X ₁) Salt (X ₁)	Температура (X ₂) Temperature (X ₂)	ПВ, мПа·с PV, mPa·sec	ЛНС, дПа YP, dPa	СНС _{10с} , дПа Gel 10 sec, dPa	СНС _{10мин} , дПа Gel 10 min, dPa
Ядро плана ПФЭ 2 ² Core of the FFE 2 ² plan	1	-1	-1	14,7	40	13	20
	2	-1	1	16	43	14	19
	3	1	-1	18,3	30	10	25
	4	1	1	26,5	62	14	19
Звездные точки Star points	5	-1	0	18	130	57	71
	6	1	0	32,3	136	71	92
	7	0	-1	16,3	51	14	20
	8	0	1	22,8	55	18	22
Центр плана Plan center	9	0	0	26,6	110	38	52
	10	0	0	26,6	110	38	52

В полученные уравнения регрессии входят коэффициенты, статистическая вероятность которых больше 0,95.

Адекватность математических моделей оценивали по критерию Фишера и коэффициенту детерминации, а также графическим методом – определяли область доверительного интервала при $p=0,95$ и наносили на график фактически получаемые экспериментальные значения (рис. 1).

Как видим, во всех случаях: табличные значения F -критерия Фишера меньше расчетных; коэффициенты детерминации R^2 , которые отражают меру качества регрессионной модели, описывающей изучаемый процесс, больше 0,80; графики предсказанных и наблюдаемых значений демонстрируют, что полученные модели хорошо описывают изучаемые явления. Следовательно, нулевые гипотезы о статистической незначимости каждого уравнения регрессии можно отвергнуть.

Воспользовавшись уравнением регрессии, которое описывает зависимость показателя фильтрации от изучаемых нами факторов, мы рассчитали его значения при разных концентрациях формиата натрия и разных температурах (табл. 8).

Из табл. 8 видно, что в области низких температур крахмалсодержащий буровой раствор, при любой концентрации формиата натрия, имеет высокие фильтрационные свойства, которые по мере увеличения степени нагрева системы начинают снижаться, достигают минимума, а затем вновь начинают расти. При этом минимальные значения показателя фильтрации с увеличением концентрации соли смещаются в область более высоких температур.

Анализ табличных данных показывает, что в зависимости от влияния концентрации формиата натрия на показатель фильтрации можно выделить три температурные области:

- 25–132 °С – с увеличением концентрации соли показатель фильтрации увеличивается;
- 133 °С – при любых концентрациях соли показатель фильтрации имеет одно и то же значение;
- 134–160 °С – с увеличением концентрации соли показатель фильтрации снижается.

Отсюда следует, что крахмалсодержащий буровой раствор имеет минимальные значения ПФ до 133 °С при минимальных концентрациях формиата натрия, после 133 °С – при насыщении системы солью (ячейки в таблице закрашены серым цветом); максимальные значения ПФ в таблице занимают зеркально расположенные позиции по отношению к минимальным значениям ПФ (значения в таблице выделены полужирным шрифтом).

Такая инверсия системы указывает на то, что механизмы снижения фильтрационных свойств крахмалсодержащего глинистого бурового раствора, в состав которого входит натриевая соль муравьиной кислоты, до и после 133 °С различаются.

Повышение концентрации формиата натрия в составе крахмалсодержащего бурового раствора способствует загущению дисперсионной среды – гидратация соли приводит к связыванию большого количества молекул воды. Если предположить, что фильтрационные свойства крахмалсодержащего бурового раствора существенно зависят от вязкости дисперсионной среды, то с повышением концентрации соли в системе показатель фильтрации должен уменьшаться. Однако такую зависимость мы наблюдаем только после 133 °С. Следовательно, после воздействия высоких температур в интервале 133–160 °С низкие значения показателя фильтрации являются в основном следствием связывания свободной воды формиатом натрия.

Противоположная картина в диапазоне температур до 133 °С, по всей видимости, обусловлена высокой растворимостью соли, которая преобладает над растворимостью крахмала, в результате чего повышение концентрации формиата натрия уменьшает эффективность полисахарида как понизителя фильтрации. При этом негативное влияние натриевой соли муравьиной кислоты на полимер существенно в диапазоне низких температур; с повышением температуры оно снижается, и действенность полисахарида увеличивается.

Таким образом, в диапазоне температур 100–133 °С низкие фильтрационные свойства крахмалсодержащего бурового раствора обеспечиваются за счет эффективности полисахарида, при этом содержание формиата натрия должно быть в области низких концентраций; в диапазоне температур 133–160 °С система будет иметь минимальные значения показателя фильтрации за счет увеличения вязкости дисперсионной среды, т. е. при повышенных концентрациях соли.

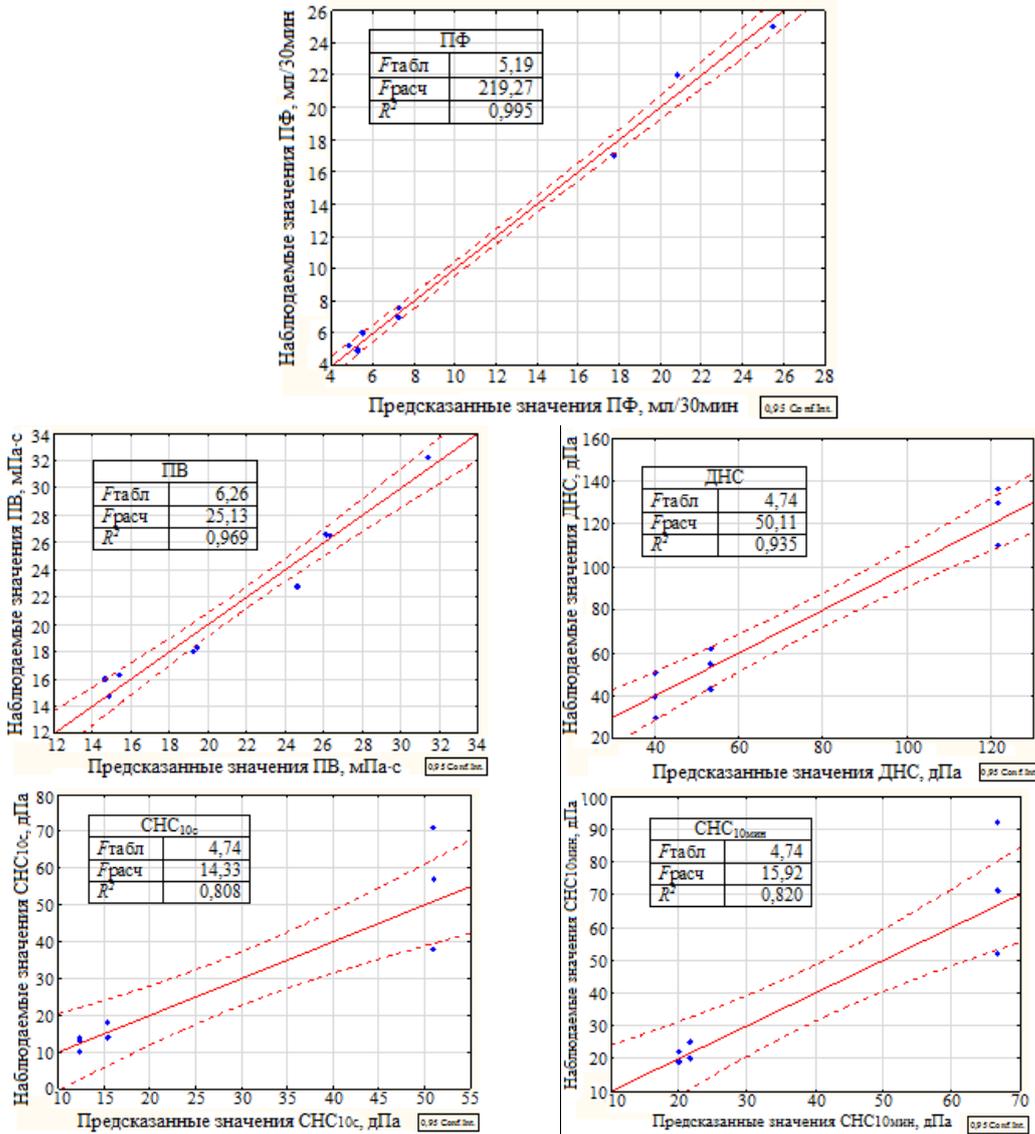


Рис. 1. Графики наблюдаемых и предсказанных по уравнениям регрессий значений показателя фильтрации (ПФ) и реологических параметров (ПВ, ДНС, СНС_{10с} и СНС_{10мин}) при доверительной вероятности $p=0,95$ (пунктирная линия – доверительный интервал)

Fig. 1. Graphs of the observed and predicted by the regression equations values of the API fl. loss and rheological parameters (PV, YP, Gel_{10sec} and Gel_{10min}) with a confidence probability of $p=0,95$ (dashed line – confidence interval)

Таблица 8. ПФ (мл/30 мин) крахмалсодержащего глинистого бурового раствора в температурном диапазоне 25–160 °С в зависимости от концентрации формиата натрия

Table 8. API fl. loss (ml/30 min) of starch-containing clay mud in the temperature range of 25–160 °C depending on the concentration of sodium formate

Соль, % Salt, %	Температура/Temperature, °C																					
	25	50	75	100	111	112	115	120	121	122	123	127	130	132	133	134	135	140	145	150	155	160
48,6	17,3	11,1	6,8	4,4	4,1	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,1	4,2	4,3	4,4	4,4	4,5	4,5	4,9	5,3	5,8	6,3	7,0
50	17,6	11,2	6,9	4,5	4,1	4,1	4,0	4,0	4,1	4,1	4,1	4,2	4,3	4,4	4,4	4,5	4,5	4,9	5,3	5,7	6,3	6,9
55	18,4	11,9	7,3	4,8	4,3	4,2	4,2	4,1	4,2	4,2	4,2	4,2	4,3	4,4	4,4	4,5	4,5	4,8	5,2	5,6	6,1	6,7
60	19,2	12,5	7,8	5,0	4,4	4,4	4,3	4,2	4,2	4,2	4,2	4,3	4,3	4,4	4,4	4,5	4,5	4,8	5,1	5,5	6,0	6,5
65	20,0	13,1	8,2	5,3	4,6	4,6	4,5	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,4	4,4	4,4	4,5	4,5	4,7	5,0	5,4	5,8	6,3
70	20,9	13,8	8,6	5,5	4,8	4,7	4,6	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,5	4,5	4,6	4,9	5,2	5,6	6,1
75	21,7	14,4	9,1	5,8	4,9	4,9	4,7	4,5	4,5	4,5	4,5	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,5	4,6	4,8	5,1	5,5	5,9
80	22,5	15,0	9,5	6,0	5,1	5,0	4,9	4,6	4,6	4,6	4,6	4,5	4,4	4,4	4,4	4,4	4,5	4,5	4,7	5,0	5,3	5,7
85	23,3	15,7	10,0	6,3	5,3	5,2	5,0	4,7	4,7	4,7	4,6	4,5	4,5	4,4	4,4	4,4	4,4	4,5	4,6	4,8	5,1	5,5
90	24,2	16,3	10,4	6,5	5,4	5,4	5,2	4,9	4,8	4,8	4,7	4,6	4,5	4,5	4,4	4,4	4,4	4,4	4,5	4,7	5,0	5,3
95	25,0	16,9	10,9	6,8	5,6	5,5	5,3	5,0	4,9	4,8	4,8	4,6	4,5	4,5	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,6	4,8	5,1
97,2	25,3	17,2	11,1	6,9	5,7	5,6	5,4	5,0	4,9	4,9	4,8	4,6	4,5	4,5	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,5	4,7	5,0

Рост показателя фильтрации с повышением температуры свидетельствует о деструкции крахмального полимера, при этом с увеличением концентрации формиата натрия повышение фильтрационных свойств начинается при более высоких температурах. Отсюда следует, что натриевая соль муравьиной кислоты влияет на термостойкость полисахарида – из-за высокой растворимости формиат натрия подавляет гидратацию крахмала, вследствие чего снижается возможность его интенсивного гидролиза при воздействии высоких температур. Таким образом, термостойкость крахмала напрямую зависит от концентрации формиата натрия – с увеличением содержания соли в системе повышается температура деструкции полисахарида.

Диаграмма, представленная на рис. 2, показывает, что для каждой температуры есть своя оптимальная концентрация формиата натрия, при которой крахмалсодержащий буровой раствор будет иметь минимальные фильтрационные свойства, при этом видно, что с увеличением температуры требуемая концентрация соли увеличивается и необходимость насыщения системы солью возникает при использовании ее в диапазоне 140–141 °С. Следовательно, крахмалсодержащий буровой раствор, насыщенный формиатом натрия, будет иметь низкие значения показателя фильтрации при эксплуатации его в интервале температур 140–141 °С.

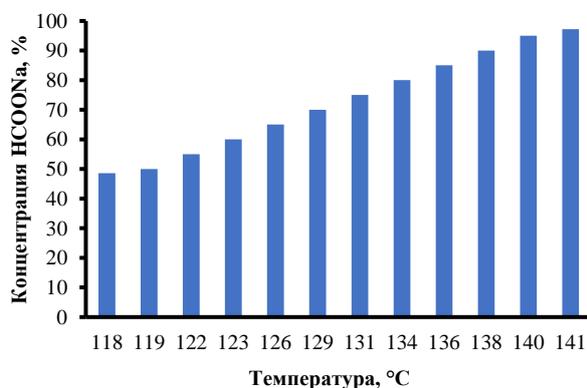


Рис. 2. Оптимальная концентрация формиата натрия, рекомендуемая для каждой температуры, при которой показатель фильтрации крахмалсодержащего бурового раствора имеет минимальные значения (4,0–4,4 мл/30 мин)

Fig. 2. Optimal concentration of sodium formate, recommended for each temperature, at which the filtration rate of starch-containing drilling fluid has a minimum value (4,0–4,4 ml/30 min)

Ранее мы предполагали, что одним из механизмов повышения термостойкости крахмального полимера может быть сшивка его формиатом натрия в условиях высоких температур. Если предположить, что это так, то соль муравьиной кислоты должна оказывать существенное влияние на реологические параметры.

Анализ математических моделей, описывающих структурно-механические свойства крахмалсодержащего глинистого бурового раствора (ДНС и СНС)

показывает, что они зависят только от температуры и абсолютно не зависят от концентрации соли, при этом графические зависимости $ДНС=f(T)$, $СНС_{10c}=f(T)$ и $СНС_{10мин}=f(T)$ (рис. 3) характеризуют процессы пептизации глины при воздействии повышенных температур. Значит, наше предположение о том, что формиат натрия каким-то образом изменяет форму взаимодействий между полимерными цепями крахмала или способствует их сшивке можно опровергнуть.

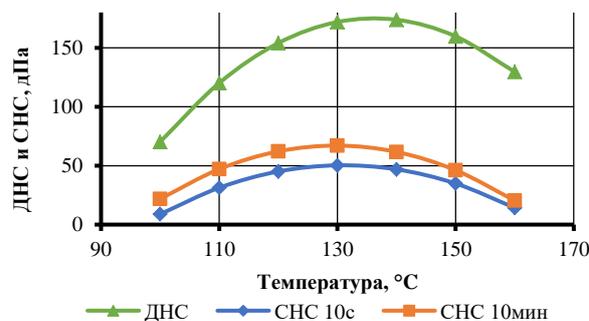


Рис. 3. Воздействие температуры на реологические параметры (ДНС и СНС) бурового раствора

Fig. 3. Effect of temperature on the rheological parameters (YP and Gel) of the drilling fluid

Существенно влияние изучаемых нами факторов на пластическую вязкость крахмалсодержащего бурового раствора (табл. 9). С увеличением концентрации формиата натрия пластическая вязкость повышается, а с увеличением температуры – подобно ДНС и СНС – вначале растет, достигает в некотором температурном интервале максимальных значений, а затем падает. Однако для каждой концентрации соли муравьиной кислоты характерен свой температурный диапазон, при котором пластическая вязкость имеет максимальные значения (ячейки в таблице закрашены серым цветом) – с повышением концентрации формиата натрия он увеличивается и достигает максимальных значений при 65–70 % соли; дальнейшее увеличение концентрации формиата натрия приводит к его снижению.

Такая параболическая зависимость от концентрации формиата натрия температур, при которых крахмалсодержащая система имеет максимальные значения пластической вязкости, по всей видимости, связана с дополнительным к температуре пептизирующим действием соли на глину. С увеличением концентрации формиата натрия, под действием гидроксид-ионов, глинистые частицы вначале начинают разъединяться, но толщина двойного электрического слоя (ДЭС) на их поверхности еще мала и трение между ними существенно, поэтому пластическая вязкость увеличивается и достигает максимальных значений при 65–70 % соли муравьиной кислоты; дальнейшее увеличение концентрации соли в системе способствует растяжению ДЭС, а также существенно увеличивает вязкость дисперсионной среды, поэтому количество контактирующих центров между глинистыми частицами снижается – пластическая вязкость системы падает.

Таблица 9. ПВ (мПа·с) крахмалсодержащего глинистого бурового раствора в зависимости от концентрации формиата натрия в температурном диапазоне 100–160 °С

Table 9. Plastic viscosity PV (mPa·s) of starch-containing clay mud depending on the concentration of sodium formate in the temperature range of 100–160 °C

Соль, % Salt, %	Температура/Temperature, °C																					
	100	120	125	127	129	130	131	132	133	134	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	150	160
48,6	14,8	18,7	19,1	19,1	19,2	19,2	19,2	19,1	19,1	19,1	19,0	18,9	18,8	18,7	18,6	18,5	18,4	18,3	18,2	18,0	17,1	14,6
50	14,8	19,0	19,4	19,5	19,6	19,6	19,6	19,6	19,6	19,6	19,5	19,4	19,4	19,3	19,2	19,1	19,0	18,9	18,8	18,6	17,8	15,4
55	14,6	20,1	20,7	20,9	21,1	21,2	21,2	21,3	21,3	21,3	21,3	21,3	21,3	21,2	21,2	21,1	21,1	21,0	20,9	20,8	20,1	18,0
60	14,6	21,1	22,0	22,3	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9	22,9	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	22,9	22,9	22,8	22,8	22,2	20,3	20,3
65	14,8	22,2	23,3	23,6	23,9	24,0	24,1	24,3	24,3	24,4	24,5	24,6	24,6	24,6	24,6	24,6	24,6	24,6	24,5	24,0	22,2	22,2
70	15,1	23,3	24,5	24,9	25,2	25,4	25,5	25,6	25,7	25,8	26,0	26,0	26,1	26,1	26,1	26,1	26,1	26,1	26,0	25,6	23,8	23,8
75	15,6	24,3	25,6	26,1	26,4	26,6	26,8	26,9	27,0	27,1	27,3	27,4	27,4	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5	27,4	27,4	26,9	25,0
80	16,2	25,4	26,8	27,2	27,6	27,8	27,9	28,1	28,2	28,3	28,5	28,5	28,6	28,6	28,6	28,7	28,6	28,6	28,6	28,5	28,0	25,9
85	16,9	26,5	27,9	28,3	28,7	28,9	29,0	29,2	29,3	29,4	29,5	29,6	29,6	29,7	29,7	29,7	29,6	29,6	29,5	29,5	28,8	26,4
90	17,8	27,6	29,0	29,4	29,8	29,9	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,5	30,5	30,5	30,5	30,5	30,4	30,4	30,3	30,2	29,4	26,6
95	18,8	28,7	30,0	30,4	30,7	30,9	31,0	31,1	31,2	31,2	31,3	31,3	31,3	31,3	31,2	31,2	31,1	31,0	30,8	30,7	29,7	26,4
97,2	19,3	29,2	30,5	30,8	31,1	31,3	31,4	31,5	31,5	31,6	31,6	31,6	31,6	31,5	31,5	31,4	31,3	31,2	31,0	30,9	29,8	26,2

Таким образом, анализ уравнений регрессий показывает, что реологические параметры испытуемого раствора, в первую очередь, зависят от температуры, увеличение которой интенсифицирует процессы пептизации глины; формиат натрия также оказывает пептизирующее действие на глину, но его влияние здесь вторично.

Последнее, что хотелось бы отметить, – это значение временного фактора на свойства тестируемой системы при нахождении его в области высоких температур. Если сравнить результаты испытаний растворов с одной и той же концентрацией соли и одинаковой температурой старения, но с разной продолжительностью нагрева, то можно увидеть, что временной фактор имеет большое значение. Так, раствор, содержащий 48,6 % формиата натрия после нахождения при 160 °С в течение 16 часов имеет параметры: ПФ=7 мл/30 мин, ПВ=16 мПа·с, ДНС=43 дПа, СНС_{10с/10мин}=14/19 дПа (табл. 6, 7); после 32 часов термостарения – ПФ=19 мл/30 мин, ПВ=24,3 мПа·с, ДНС=42 дПа, СНС_{10с/10мин} = 19/23 дПа (табл. 3). Как видно, фильтрационные свойства с увеличением времени воздействия повышенных температур возрастают, что указывает на значительную степень деструкции полисахарида. Изменения претерпевают также и реологические параметры. Следовательно, длительность нахождения системы при повышенных температурах тоже оказывает влияние на свойства крахмалсодержащего раствора, в состав которого входит формиат натрия.

Таким образом, проведенные исследования показали, что термостойкость крахмального реагента при совместном применении с формиатом натрия повышается вследствие высокой растворимости соли, которая подавляет гидратацию полисахарида, и соответственно, замедляет его гидролиз при воздействии высоких температур. С увеличением температуры доминирующее влияние формиата натрия над полимером ослабевает и его действенность, как понизителя фильтрации, до некоторой температуры увеличивается. Низкие значения показателя фильтрации крахмалсодержащего раствора, в состав которого входит натриевая соль муравьиной кислоты, после термостарения в интервале 100–133 °С обеспечива-

ются эффективностью полисахарида при минимальных концентрациях соли, в интервале 133–160 °С – повышенной концентрацией формиата натрия, который уменьшает содержание свободной воды в системе за счет своей высокой растворимости. В силу указанных причин эффективность применения формиата натрия в составе испытуемой системы ограничивается концентрацией соли и рабочим диапазоном температур. Также установлено, что с увеличением времени воздействия высоких температур степень термодеструкции крахмального полисахарида повышается.

Анализ математических моделей, описывающих реологические параметры крахмального глинистого раствора с формиатом натрия, позволил нам предположить, что натриевая соль муравьиной кислоты не предотвращает набухание глин, а наоборот, оказывает на них пептизирующее действие.

Выводы

1. Показано, что природа соли оказывает значительное влияние на термостойкость крахмалсодержащего бурового раствора.
2. Получены уравнения регрессии второго порядка, описывающие зависимость показателя фильтрации и реологических параметров крахмалсодержащего бурового раствора от температуры и концентрации формиата натрия. Адекватность математических моделей подтверждена критерием Фишера, коэффициентом детерминации, а также графическим методом.
3. Установлено, что термостойкость крахмального реагента при совместном применении с формиатом натрия повышается вследствие высокой растворимости соли, которая подавляет гидратацию полисахарида, и соответственно, замедляет его гидролиз при воздействии высоких температур;
4. Экспериментально определено, что с увеличением времени воздействия температуры степень деструкции крахмального полимера возрастает.
5. Выявлено, что эффективная концентрация натриевой соли муравьиной кислоты как термостабилизатора в составе крахмалсодержащего бурового раствора зависит от температуры применения си-

стемы. Низкие значения показателя фильтрации после термостарения в интервале 100–133 °С обеспечиваются эффективностью полисахарида при минимальном содержании соли, в интервале 133–160 °С – повышенной концентрацией формиата натрия, который уменьшает содержание

свободной воды в системе за счет своей высокой растворимости.

6. Показано, что формиат натрия не предотвращает набухание глин, а наоборот, способен оказывать на них пептизирующее действие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. High temperature drilling fluid component: Patent 4652384 USA. Fil. 30.08.1984; Publ. 24.03.1987.
2. Influence of monoethanolamine on thermal stability of starch in water based drilling fluid system / Nasiri Alireza, Mohammad Javad Ameri Shahrabadi, Mohammad Amin Sharif Nik, Hamidreza Heidari, Majid Valizadeh // Petroleum Exploration and Development. – 2018. – V. 45. – P. 167–171.
3. Повышение термостойкости полисахаридов, применяемых в буровых промывочных жидкостях / Р.Р. Ахаев, С.Ф. Вязниковцев, О.Г. Мамаева, Т.Д. Дихтярь // Современные технологии в нефтегазовом деле – 2017 сборник трудов международной научно-технической конференции. В 2-х т. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017. – Т. 1 – С. 226–229
4. Ахаев Р.Р., Мамаева О.Г. Термостойкость минерализованных буровых растворов, содержащих полисахариды // Нефтегазовый комплекс: проблемы и инновации тезисы II научно-практической конференции с международным участием / Отв. ред. В.К. Тян. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2018. – С. 69.
5. Городнов В.Д. Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении. 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Недра, 1984. – С. 91–101.
6. Исследование глин и новые рецептуры растворов / В.Д. Городнов, В.Н. Тесленко, П.И. Колесников, Б.К. Челомбиев. – М.: Недра, 1971. – 204 с.
7. Rheological characterisation of xanthan gum in brine solutions at high temperature / D. Reinoso, M.J. Martin-Alfonso, P.F. Luckham, F.J. Martínez-Boza // Carbohydrate Polymers. – 2018. – V. 03. – P. 103–109.
8. Черевко С.А., Хомутов А.Ю., Сыроегин М.А., Королев А.В., Попов С.В., Луковкин Ю.В. Применение безбаритовой системы бурового раствора UNIFORM K на основе формиата калия при строительстве горизонтальной скважины на продуктивный пласт «АС» Южно-Приобского месторождения // Бурение & нефть. – 2017. – № 7/8 – С. 48–53.
9. Davarpanah A., Mirshekari B. Effect of formate fluids on shale stabilization of shale layers // Energy Reports. – 2019. – V. 5. – P. 987–992.
10. Утяжеленный буровой раствор: пат. Рос. Федерация, № 2700132, заявл. 09.01.2019; опубл. 12.09.2019. Бюл. № 26. – 8 с.
11. The Evolution and application of formate brines in high-temperature/high-pressure operations / D. Bungert, S. Maikranz, R. Sundermann, J. Down, W. Benton, M.A. Dick // IADC/SPE Drilling Conference. – New Orleans, Louisiana, February 23–25, 2000. – P. 1–11.
12. Oswald R.J., Knox D.A., Monem, M.R. Taking nondamaging fluids to new extremes: formate-based drilling fluids for high-temperature reservoirs in Pakistan // SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. – Lafayette, Louisiana, USA, 15–17 February, 2006. – P. 1–9.
13. Утяжеленный минерализованный безглинистый буровой раствор: пат. Рос. Федерация, № 2655276, заявл. 29.03.2017; опубл. 24.05.2018. Бюл. № 15. – 8 с.
14. Утяжеленный минерализованный буровой раствор для вскрытия продуктивных пластов с аномально высоким пластовым давлением: пат. Рос. Федерация, № 2683448, заявл. 12.02.2014; опубл. 28.03.2018. Бюл. № 10. – 9 с.
15. Formate Manual, Section A1; Chemistry // Version 3 ed. M.A. USA: Cabot Corporation. 2011. URL: <https://www.formatebrines.com/manual/> (дата обращения 15.12.2019).
16. Howard S., Downs J. Formate fluids optimize production rate // AADE 2005 National Technical Conference and Exhibition. – Houston, Texas, USA, 5–7 April, 2005. – P. 1–10.
17. Caenn R., Darley H.C.H., Gray G.R. Composition and properties of drilling and completion fluids. 6th ed. – US: Gulf Publishing Company, 2011. – 720 p.
18. Howard S., Downs J. Formate brines for HP/HT well control: new insights into the role and importance of the carbonate/bicarbonate additive package // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. – Texas, 2009. – P. 1–12.
19. ГОСТ 33213–2014 (ISO 10414–1:2008). Контроль параметров буровых растворов в промышленных условиях. Растворы на водной основе. – М.: Стандартинформ, 2015. – 75 с.
20. Халафян А.А. Промышленная статистика: контроль качества, анализ процессов, планирование экспериментов в пакете STATISTICA. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2013. – 384 с.

Поступила 17.06.2020 г.

Информация об авторах

Конесев Г.В., доктор технических наук, профессор кафедры бурения нефтяных и газовых скважин Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Ахаев Р.Р., аспирант Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Дихтярь Т.Д., кандидат технических наук, доцент кафедры разведки и разработки нефтяных и газовых месторождений филиала Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Октябрьском.

Мамаева О.Г., кандидат технических наук, доцент кафедры бурения нефтяных и газовых скважин Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Вязниковцев С.Ф., соискатель Уфимского государственного нефтяного технического университета.

UDC 622.24.063.2

RESEARCH OF THE SODIUM FORMATE INFLUENCE ON THERMOSTABILITY OF STARCH-CONTAINING CLAY DRILLING MUD

Gennady V. Konesev¹,
KonesevGV@mail.ru

Rustam R. Akhaev¹,
unixru@mail.ru

Tatyana D. Dikhtyar²,
dihhtd@gmail.com

Oksana G. Mamaeva¹,
oxana.mamaeva2013@yandex.ru

Sergey F. Vyaznikovtsev¹,
kontakt-sintez@yandex.ru

¹ Ufa State Petroleum Technical University,
1, Kosmonavtov street, Ufa, 450062, Russia.

² Ufa State Petroleum Technical University in the City of Oktyabrsky,
54, Devonskaya street, Oktyabrsky, 452620, Russia.

The relevance of the work is caused by the need to preserve the properties of drilling fluids containing starchy reagents, in conditions of high salinity and prolonged exposure to elevated temperatures.

The main aim of the study is to determine experimentally the temperature range and optimal concentrations of the effective use of sodium formate in drilling fluids containing starch reagents.

The objects: starch-containing clay mud with different concentrations of sodium salts (sodium chloride and sodium formate).

Methods: determination of filtration and rheological parameters according to GOST 33213-2014 (ISO 10414-1: 2008) after drilling fluids aging at elevated temperatures using thermal cells; conducting experiments by constructing a matrix of central compositional planning and mathematical processing of the results of experimental data.

Results. The authors have carried out the comparative analysis of the properties of clay drilling fluids containing starch reagent, using sodium chloride NaCl and sodium formate HCOONa, after a long stay of the system at high temperatures. It is shown that the nature of the salt has a significant effect on the heat resistance of starch-containing drilling fluid: sodium chloride does not provide thermostability of the solution; sodium formate allows providing heat resistance starch-containing drilling fluid to 140–160 °C. The second-order regression equations were obtained. They describe the dependence of the filtration rate and rheological parameters of starch-containing clay mud on the temperature and concentration of sodium formate. It was found that the heat resistance of starch reagent when combined with sodium formate increases due to the high solubility of the salt, which inhibits the polysaccharide hydration, and, accordingly, slows down its hydrolysis when exposed to high temperatures. It was revealed that the effective concentration of sodium salt of formic acid as a heat stabilizer in the composition of starch-containing drilling fluid depends on the temperature of application of the system: at low salt concentrations, heat resistance is ensured in the range of 100–133 °C due to good starch activity; at high salt concentrations – in the range 133–160 °C – due to the low content of free water in the system due to the high solubility of sodium formate. It was shown that sodium formate does not prevent clay swelling, but, on the contrary, is capable of exerting a peptizing effect on them.

Key words: Polysaccharide, destruction, heat resistance, mineralization, formate, drilling mud, salt, starch.

REFERENCES

- Francis H.P., DeBoer E.D., Wermers V.L. *High temperature drilling fluid component*: Patent 4652384A USA, 1987.
- Nasiri Alireza, Mohammad Javad Ameri Shahrabi, Mohammad Amin Sharif Nik, Hamidreza Heidari, Majid Valizadeh. Influence of monoethanolamine on thermal stability of starch in water based drilling fluid system. *Petroleum Exploration and Development*, 2018, vol. 45, pp. 167–171.
- Akhaev R.R., Vyaznikovtsev S.F., Mamaeva O.G., Dikhtyar T.D. Termostoykost mineralizovannykh burovnykh rastvorov, soderzhashchikh polisakharidy [Improving the heat resistance of polysaccharides used in drilling fluids]. *Sovremennye tekhnologii v neftegazovom dele-2017 sbornik trudov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Modern technologies in the oil and gas business-2017. Proc. of the international scientific and technical conference]. Ufa, USPTU Publ., 2017. Vol. 1, pp. 226–229.
- Akhaev R.R., Mamaeva O.G. Povyshenie termostoykosti polisakharidov, primenyayemykh v burovnykh promyvochnykh zhidkostyakh [The heat resistance of mineralized drilling fluids containing polysaccharides]. *Neftegazovyy kompleks: problemy i innovatsii. Tezisy II nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem* [Oil and gas complex: problems and innovations. Theses of the II scientific-practical conference with international participation]. Samara, Samara State Technical University, 2018. pp. 69.
- Gorodnov V.D. *Fiziko-khimicheskie metody preduprezhdeniya oslozheniy v bureniye. 2-e izd. pererab. i dop.* [Physico-chemical methods for preventing complications in drilling. 2nd ed. reslave. and add]. Moscow, Nedra Publ., 1984. pp. 91–101.
- Gorodnov V.D., Teslenko V.N., Kolesnikov P.I., Chelombiev B.K. *Issledovanie glin i novye retseptury rastvorov* [Clay research and new solution formulations]. Moscow, Nedra Publ., 1971. 204 p.
- Reinoso D., Martin-Alfonso M.J., Luckham P.F., Martinez-Boza F.J., Rheological characterisation of xanthan gum in brine solutions at high temperature. *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 03, pp. 103–109.
- Cherevko S.A., Khomutov A.Yu., Syroegin M.A., Korolev A.V., Popov S.V., Lukovkin Yu.V. The use of a barite-free UNIFORM

- K mud system based on potassium formate in the construction of a horizontal well on the AS production layer of the South Priobskoye field. *Drilling & Oil*, 2017, no. 7/8, pp. 48–53. In Rus.
9. Davarpanah A., Mirshekari B. Effect of formate fluids on shale stabilization of shale layers. *Energy Reports*, 2019, vol. 5, pp. 987–992.
 10. Kurbanov Y.M. *Utyazhelenny burovoy rastvor* [Weighted drilling mud]. Patent RF no. 2700132, 2019.
 11. Bungert D., Maikranz S., Sundermann R., Down J., Benton W. and Dick M.A. The evolution and application of formate brines in high-temperature/high-pressure operations. *IADC/SPE Drilling Conference*. New Orleans, Louisiana, February 23–25, 2000. pp. 1–11.
 12. Oswald R.J., Knox D.A., Monem M.R. Taking nondamaging fluids to new extremes: formate-based drilling fluids for high-temperature reservoirs in Pakistan. *SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*. Lafayette, Louisiana, USA, 15–17 February, 2006. pp. 1–9.
 13. Senyushkin S.V. *Utyazhelenny mineralizovanny bezglinisty burovoy rastvor* [Weighted mineralized clay-free drilling mud]. Patent RF no. 2655276, 2018.
 14. Senyushkin S.V. *Utyazhelenny mineralizovanny burovoy rastvor dlya vskrytiya produktivnykh plastov s anomalno vysokim plastovym davleniyem* [Weighted mineralized drilling mud for opening productive formations with abnormally high reservoir pressure]. Patent RF no. 2683448, 2018.
 15. *Formate Manual, Section A1; Chemistry*. Version 3 ed. M.A. USA: Cabot Corporation. 2011. Available at: <https://www.formatebrines.com/manual/> (accessed 15 December 2019).
 16. Howard S., Downs J. Formate fluids optimize production rate. *AADE 2005 National Technical Conference and Exhibition*. Houston, Texas, USA, 5–7 April, 2005. pp. 1–10.
 17. Caenn R., Darley H.C.H., Gray G.R. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. 6th ed. USA, Gulf Publishing Company, 2011. 720 p.
 18. Howard S., Downs J. Formate brines for HP/HT well control: new insights into the role and importance of the carbonate/bicarbonate additive package. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Texas, 2009. pp. 1–12.
 19. GOST 33213–2014 (ISO 10414–1: 2008). *Kontrol parametrov burovnykh rastvorov v promyslovnykh usloviyakh. Rastvory na vodnoy osnove* [State Standard 33213-2014 (ISO 10414-1: 2008). Control of drilling fluid parameters in field conditions. Water based solutions]. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 75 p.
 20. Khalafyan A.A. *Promyshlennaya statistika: kontrol kachestva, analiz protsessov, planirovanie eksperimentov v pakete STATISTICA* [Industrial statistics: quality control, process analysis, experiment planning in the STATISTICA package]. Moscow, LIBROCOM Publ., 2013. 384 p.

Received: 17 June 2020.

Information about the authors

Gennady V. Konesev, Dr. Sc., professor, Ufa State Petroleum Technical University.

Rustam R. Akhaev, graduate student, Ufa State Petroleum Technical University.

Tatyana D. Dikhtyar, Cand Sc., associate professor, Ufa State Petroleum Technical University in the City of Oktyabrsky.

Oksana G. Mamaeva, Cand Sc., associate professor, Ufa State Petroleum Technical University.

Sergey F. Vyaznikovtsev, applicant, Ufa State Petroleum Technical University.

УДК 552.52:550.42

МИНЕРАЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И ПРИРОДА СВЕЧЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ПРОСЛОЕВ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ ЗАПАДНО-СИБИРСКОГО ОСАДОЧНОГО БАСЕЙНА

Кондрашова Елена Сергеевна^{1,2},
deevael@yandex.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² АО «ТомскНИПНефть»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Мира, 72.

Актуальность. Изучение минералого-геохимических особенностей люминесцирующих прослоев, выделенных в отложениях баженовской свиты на территории Западно-Сибирского осадочного бассейна (Томской области и сопредельных регионов), позволит уточнить их минеральный состав и природу образования, а также оценить возможность их использования как дополнительных региональных реперов для восстановления палеогеографической истории формирования свиты.

Цель: изучить минералогические и геохимические особенности и определить природу образования люминесцирующих прослоев в отложениях баженовской свиты.

Объекты: осадочные породы, люминесцирующие прослои и вмещающие отложения баженовской свиты.

Методы: рентгеновская дифрактометрия, петрографический анализ, сканирующая электронная микроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, инструментальный нейтронно-активационный анализ, рентгенолюминесценция.

Результаты. На территории распространения баженовской свиты в центральной и юго-восточной части Западно-Сибирского осадочного бассейна обнаружены люминесцирующие в ультрафиолетовом освещении прослои мощностью от 2 мм до 15 см. Изучение минерального состава позволило разделить выделенные прослои на две группы по основной минеральной фазе. Изучение прослоев I группы показало, что они сложены в основном глинистыми минералами с примесью обломочного алевритового материала. Основными глинистыми минералами в них являются каолинит и смешаннослойные образования ряда иллит-сметтит. Ко II группе отнесены прослои с преимущественно кремнистым (кварцевым) составом. При анализе данных химического состава выявлено, что изучаемые прослои имеют пониженные содержания элементов (Co, Ni, Cu, Zn, Mo и др.) по сравнению с «обычными» породами баженовской свиты в связи с низким содержанием захороненного органического вещества, с которым традиционно связывается накопление некоторых элементов. Отмечены повышенные концентрации тория в образцах изучаемых прослоев. Проведенные исследования выявили признаки присутствия вулканогенного материала. Предполагается, что выделенные прослои имеют вулканическое происхождение и образовались в результате диа- и катагенетического преобразования вулканокластического материала туфовых осадков в присутствии большого количества органического вещества.

Ключевые слова:

Западная Сибирь, баженовская свита, петрография, геохимия, вулканогенный материал.

Введение

Баженовская свита (БС) в настоящее время является объектом пристального внимания геологов и рассматривается не только как главная нефтематеринская толща для нефтегазовых месторождений Западной Сибири, но и как нетрадиционный коллектор и перспективный объект для добычи углеводородов в категории «сланцевая нефть».

Изучение стратиграфии, условий формирования и особенностей состава отложений БС, вопросов ее нефтегазоносности проводилось многими исследователями, среди которых могут быть названы Ф.Г. Гурари, Н.П. Запивалов, Ю.В. Брадучан, В.Б. Белозеров, В.М. Гавшин, Т.И. Гурова, И.В. Гончаров, Т.В. Дорофеева, А.Г. Замирайлова, О.Г. Зарипов, В.А. Захаров, М.Ю. Зубков, А.Э. Конторович, И.И. Нестеров, Г.Н. Пероззио, И.И. Плуман, Е.А. Предтеченская, В.В. Самойленко, И.Н. Ушатинский, С.И. Филина, Б.Н. Шурыгин, В.Г. Эдер, и др. Типизацией и классифицированием пород баженовской свиты занимались многие специалисты – Т.И. Гурова, В.П. Казаринов, И.Н. Ушатинский, Т.В. Дорофеева, С.И. Филина, А.Э. Конторович, М.Ю. Зубков, Ю.Н. Занин, В.Г. Эдер и многие другие исследователи.

В литологическом плане строение баженовской толщи неоднородное. В ней выделяется несколько разновидностей переслаивающихся между собой кремнисто-глинистых (силициты, аргиллиты), карбонатных (известняки, мергели) и смешанных по составу пород. К основным минеральным компонентам в составе баженовской свиты относятся кварц, глинистые минералы (смешаннослойный иллит-сметтит, каолинит, хлорит), полевые шпаты, пирит, карбонатные минералы, в небольшом количестве фосфатные минералы. К неминеральным компонентам отнесено органическое вещество (кероген) [1].

Изучение многочисленных разрезов баженовской свиты в центральной и юго-восточной частях Западно-Сибирского бассейна в лаборатории седиментологии АО «ТомскНИПНефть» (входит в ПАО «НК «Роснефть») привели к обнаружению необычных люминесцирующих прослоев в ультрафиолетовом (УФ) свете, которые предположительно имеют пирокластическую вулканогенную (пепловую) природу. Ранее проведенные исследования их петрографии и минералогии подтвердили их вулканическое происхождение [2, 3]. Выделенные прослои зафиксированы в многочисленных

разрезах, вскрывающих баженовский горизонт (более чем в 100 скважинах), и, тем самым, покрывают практически всю территорию распространения свиты.

С целью продолжения минералогических исследований, а также определения геохимической специализации возможного верхнеюрского вулканизма была собрана представительная коллекция образцов из аномально люминесцирующих прослоев и вмещающих их пород.

Характеристика объекта исследования

При изучении керна скважин, вскрывающих отложения баженовской свиты, в УФ свете были обнаружены прослои с яркой люминесценцией. Цвет люминесценции от желтого до оранжевого. Мощность таких прослоев меняется от 0,2 до 1,5 см. Количество подобных встречаемых прослоев в пределах одной скважины доходит до 4 шт. Отмечены также участки, представляющие собой серии с переслаиванием люминесцирующих слоев и слоев без свечения. В таких случаях мощность участков от 6 до 15 см (рис. 1).

Выделенные прослои по внешнему облику разделены на две группы: I группа – единичные прослои мощностью от 0,2 до 1,5 см (рис. 1, а). II группа – смежные прослои (тонкие миллиметровые серии) с суммарной мощностью от 6 до 15 см (рис. 1, б). Прослои I группы приурочены к верхней части баженовской свиты, а образцы II группы – к нижней. В разрезе одной скважины могут присутствовать прослои двух групп одновременно, расстояние между группами прослоев составляет от 1,5 до 10 м (рис. 2, а). Между прослоями I и II групп часто встречаются тонкие прослои (до 0,5 см) с очень слабым, едва видимым свечением, такие прослои автором не рассматривались в виду их малой мощности и неяркого свечения (рис. 2, б).

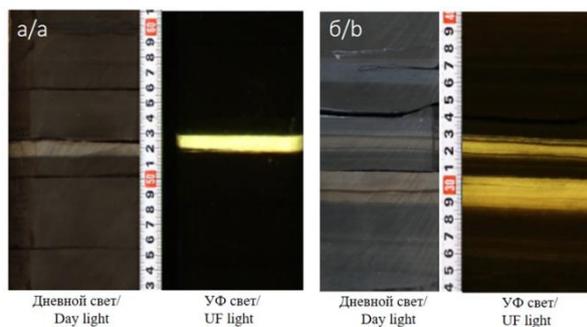


Рис. 1. Фотографии люминесцирующих прослоев в кернах скважин: а) прослой I группы, б) прослой II группы. Фото керна выполнены в дневном и ультрафиолетовом (УФ) свете

Fig. 1. Photo of luminescent layers in the core of wells: а) layers of the I group, б) layers of the II group. Photo have done in daylight and ultraviolet (UV) light

Люминесцирующие прослои были обнаружены более чем в 100 скважинах в центральной и юго-восточной частях Западно-Сибирского бассейна (ЗСБ), вскрывающих отложения баженовской свиты. Географически все эти скважины расположены в пределах Ханты-Мансийского автономного округа (ХМАО) и Томской области (ТО) (рис. 3). Это позво-

ляет утверждать, что они встречаются по всей площади распространения свиты и могут быть использованы в качестве региональных реперов. Для этого выделенные горизонты должны быть подробно исследованы в отношении их состава и происхождения. Цель настоящей работы состоит в том, чтобы охарактеризовать минеральный и химический состав этих люминесцирующих прослоев.

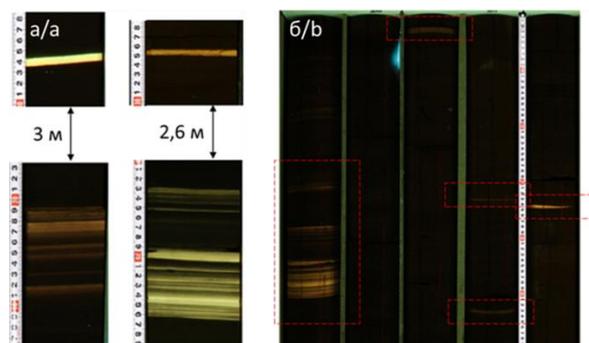


Рис. 2. Распределение люминесцирующих прослоев в скважине. Фото керна выполнены в УФ освещении. а) расстояние между группами прослоев в разных скважинах, б) прослой с сильным и слабым свечением в разрезе одной скважины

Fig. 2. Distribution of luminescent layers in the well under UV lighting. а) distance between the groups of layers in different wells, б) layers with strong and weak luminescence in one well

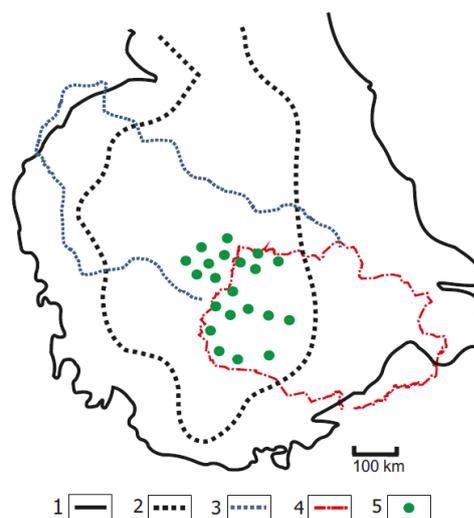


Рис. 3. Территория исследований и схема распределения скважин с люминесцирующими прослоями: 1 – границы распространения баженовской свиты и ее стратиграфических аналогов; 2 – обогащенные ОВ породы баженовской свиты; 3 – территориальная граница ХМАО; 4 – территориальная граница Томской области; 5 – скважины с люминесцирующими прослоями

Fig. 3. Research area and distribution pattern of wells with luminescent layers: 1 – distribution limit of Bazhenov formation and its counterparts; 2 – organic-rich shale of Bazhenov formation; 3 – territorial border of Khanty-Mansi Autonomous Okrug; 4 – territorial border of the Tomsk region; 5 – wells with luminescent layers

Методика исследования

Для изучения были выбраны скважины в центральной части ЗСБ (с запада на восток) и скважины юго-восточной окраины бассейна, в разрезах которых отмечены прослои с наиболее интенсивной люминесценцией и с максимальной мощностью прослоя. Образцы для исследований отобраны непосредственно из люминесцирующих прослоев и вмещающих их глинисто-кремнистых пород. Для вмещающих пород автор использует общий термин «баженовиты». Отбор образцов проводился непосредственно из керна колонки откачиванием и/или отпиливанием части керна (пластины) по напластованию. Также отбирались образцы из вмещающих пород на расстоянии 1–5 см выше и ниже относительно люминесцирующих прослоев.

При выполнении исследования применялся комплекс методов изучения минерального и элементного состава: рентгеновская дифрактометрия, петрографический анализ (изучение шлифов), инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АС), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгенолюминесценция.

Количественно-минералогический рентгенофазовый валовый анализ образцов из люминесцирующих прослоев и вмещающих их пород проводился автором в лаборатории седиментологии АО «ТомскНИПИнефть» с использованием рентгеновского дифрактометра RIGAKU Ultima IV. Для проведения валового анализа подготавливались неориентированные – воздушно-сухие – препараты (порошкообразные).

Петрографический анализ заключался в изучении шлифов. Исследование минерального состава, структурно-текстурных особенностей люминесцирующих прослоев, характера контактов с вмещающими породами, а также других особенностей пород выполнялось автором в лаборатории седиментологии АО «ТомскНИПИнефть» с помощью поляризационного микроскопа Olympus BX51 со встроенной цифровой камерой.

ИНАА осуществлялся в ядерно-геохимической лаборатории кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ.

Исследования методами ИСП-МС и ИСП-АЭС проведены в аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН. Определение содержания малых элементов выполнено с использованием кислотного разложения ($\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HF}$).

Главные породообразующие элементы (Al, Ti, Fe, Mg, Ca, Na, K, P) определены с помощью ИСП-АЭС. Определение содержания H_2O , ППП, SiO_2 осуществлялось методом гравиметрии.

Изучение микроминеральных форм элементов в изучаемых прослоях производилось на сканирующем электронном микроскопе в МИНОЦ «Урановая геология» в отделении геологии ТПУ. Состав микровключений определялся с помощью энергодисперсионного спектрометра для проведения рентгено-спектрального анализа.

Результаты исследований и их обсуждение

Особенности минералогии люминесцирующих прослоев и вмещающих пород

Изучение минерального состава, структурно-текстурных и других особенностей люминесцирующих прослоев, а также их контакта с вмещающими породами проводилось для каждой группы.

Прослои I группы представлены *глинистыми породами (аргиллитами)*. Основную массу пород составляет неразличимый глинистый материал, в который погружены обломочные зерна кварца, полевых шпатов угловатой вытянутой формы, обломки слюд и включения пирита. Распределение зерен неравномерное, сортировка отсутствует (рис. 4, а). Отмечаются включения аутигенного каолинита. Соотношение глинистой матрицы и обломочной составляющей в породах 70/30. Граница контакта люминесцирующих прослоев и баженовитов всегда четкая, неровная. Отчетливо наблюдается «врезание» крупных угловатых обломочных зерен в обогащенные органическим веществом (ОВ) баженовиты (рис. 4, б). Также отмечается градиционное распределение зерен по удалению от контакта.

Для прослоев II группы характерно ритмичное чередование тонких (до 1–2 мм) параллельных горизонтальных слоев серых, коричнево-серых люминесцирующих пород и темно-серых до черных глинисто-кремнистых пород (баженовитов) (рис. 4, в). Люминесцирующие породы представлены алевролитами кварцевыми разнородными с глинисто-гидрослюдистым цементом и радиоляритами. Алевролиты кварцевые тонко-мелкозернистые до алевроаргиллитов с лепидобластовой и линзовидной микротекстурой, обусловленной послойным распределением тонких волнистых чешуй глинистых включений, облекающих остроугольные вытянутые, овальные, уплощенные ориентированные зерна кварца, реже полевые шпаты (ПШ) и кремневые обломки пород. Текстура слабоволнистая, узорчатая, линзовидная, подчеркнутая ступками, цепочками, пятнами бурого ОВ, аутигенным пиритом и глинисто-гидрослюдистым цементом (рис. 4, д). Соотношение терригенной (обломочной) составляющей и глинисто-гидрослюдистой матрицы в алевролитах неодинаковое и варьирует от 70/30 до 90/10 соответственно. Радиоляриты состоят из скоплений остатков радиолярий округлой, овальной формы. Наблюдается перекристаллизация реликтов радиолярий. Отмечаются сегрегации пирита. Текстурированный рисунок подчеркивается линзовидным распределением бурого ОВ, выполняющего роль цемента. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) приведены в табл. 1. Полученные данные РФА подтверждают данные петрографического анализа.

Изучение образцов I группы методом валового рентгенофазового анализа неориентированных препаратов показало, что в минеральном составе преобладают глинистые минералы (50–70 %) – каолинит и смешаннослойные минералы (ССМ) ряда иллит-сметит, также в составе присутствует кварц (1,5–5 %,

редко до 10 %), ПШ (2–20 %), пирит (2–5 %), карбонатные минералы (кальцит, реже доломит) (1–5 %),

тридимит/кристобалит (1–7 %), иллит (1–5, редко до 10 %).

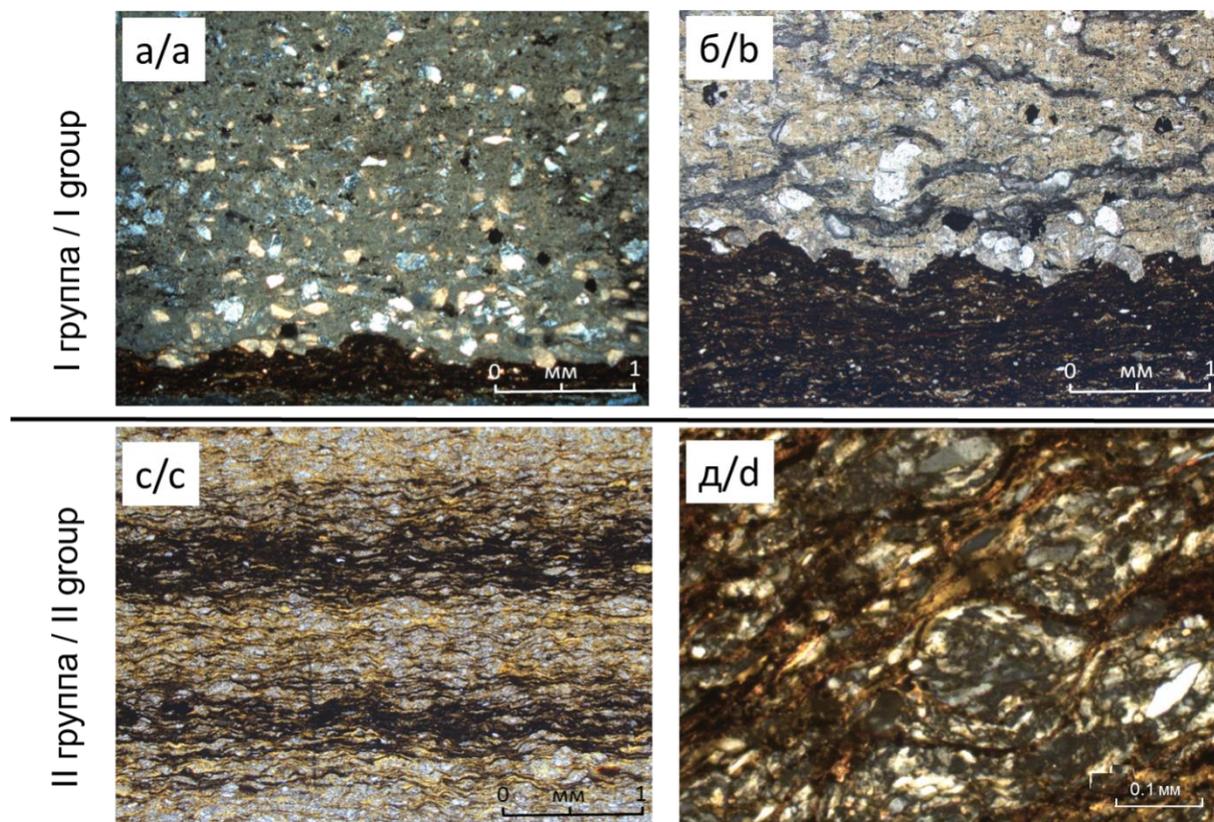


Рис. 4. Микрофотографии пород изучаемых прослоев: I группа: а) структура породы, обломочные зерна кварца, ПШ, обломки пород в глинисто-гидрослюдистой основной массе, николи скрещены; б) граница прослоя и баженовитов, врезание обломочных зерен в подстилающие породы, николи скрещены, II группа: с) переслаивание люминесцирующих слоёв алевролитов (светлое) и слоёв с повышенным содержанием ОВ (темное), николи параллельны; д) линзовидная микротекстура, николи скрещены

Fig. 4. Microphotographs of the rocks of the studied layers: I group: a) rock structure, detrital quartz grains, feldspars, rock fragments in the clay-hydromica bulk, crossed polars; b) boundary of the layer and bazhenovite, incision of detrital grains into the underlying rocks, crossed polars, II Group: c) interbedding luminescent layers of siltstones (light) and layers with a high content of organic matter (dark), plane polarized light; d) lenticular microtexture, crossed polars

Породы I группы по преобладающей минеральной фазе разделены на два типа: тип А – преобладающий минерал каолинит, тип Б – основная фаза смешанно-слоистые минералы. Следует отметить, что прослои, обогащенные каолинитом, встречаются в скважинах, вскрывающих баженовскую свиту на территории ТО, а обогащенные ССМ – в скважинах ХМАО.

Результаты изучения образцов II группы показали, что главным минеральным компонентом является кварц (до 90 %), также присутствует ПШ (2–10 %), пирит (2–5 %). Глинистые минералы (2–10 %, редко до 10 %) представлены иллитом/мусковитом, каолинитом, в единичных образцах отмечен кальцит в количестве 1–3 %. Для данной группы пород далее по тексту используется термин «кремнистый».

Для баженовитов по данным РФА характерно присутствие кварца в качестве основной фазы (50–60 %), повышенного количества пирита, глинистые минералы (до 15 %) представлены иллитом/мусковитом при небольшом содержании ССМ (до 15 %). Каолинит присутствует в изученных баженовитах в подчинен-

ном количестве (до 3 %). Хлорит в составе не обнаружен. Отмечено наличие карбонатных минералов (кальцит, доломит) в содержании до 5 %, ПШ до 15 %.

Микроминеральный состав люминесцирующих прослоев изучен с помощью электронного микроскопа. В составе встречаются включения и агрегаты глинистых минералов, полевых шпатов, кварца, фосфатные, сульфидные, сульфатные минералы, циркон.

Кристаллы циркона встречаются редко. Форма кристаллов в основном призматическая, характерны механические повреждения и следы коррозии по граням.

Пирит в основном представлен агрегатами фрамбоидной формы. Присутствие фрамбоидов пирита говорит о его аутигенном происхождении. По данным Я.Э. Юдовича образование пирита обычно связывается со средообразующей функцией ОВ, за счет которой идет микробиологическая сульфат-редукция с последующим связыванием серы в пирит в восстановительных условиях [4].

Таблица 1. Минеральный состав изученных пород (люминесцирующих прослоев и вмещающих пород), %

Table 1. Mineral composition of the studied rocks (luminescent layers and enclosing rocks), %

Группа пород/Минерал Group of rocks/Mineral	I						II			Баженовиты Bazhenovity		
	4,0	4,9	2,0	3,2	2,0	10,2	78,7	92,2	81,5	68,1	62,5	68,6
Кварц/Quartz	4,2	4,5	2,0	18,2	20,8	17,2	1,0	2,4	7,3	6,0	13,2	7,5
Плагиоклаз/Plagioclase	1,4	0,0	0,0	2,4	4,3	0,0	1,0	0,0	2,5	0,0	0,0	0,0
КФШ/К-feldspar	3,1	3,5	3,2	3,8	4,8	6,5	2,6	1,0	5,2	8,9	7,2	6,9
Пирит/Pyrite	1,5	1,0	1,0	2,5	0,0	0,0	0,0	1,8	0,0	0,0	0,0	2,5
Кальцит/Calcite	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,6	2,0	0,0
Доломит/Dolomite	3,9	5,7	4,9	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Тридимит/Кристобалит Tridimit /Cristobalite	69,5	74,2	56,6	5,0	5,5	0,0	15,7	1,5	2,4	0,0	0,0	2,8
Каолинит/Kaolinite	1,2	1,2	1,5	2,1	1,8	1,9	1,0	1,0	1,2	10,0	11,6	10,2
Иллит/Illite	11,2	5,0	28,8	62,8	59,8	64,2	0,0	0,0	0,0	1,4	3,5	1,5
ССМ/Mixed layer minerals	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Сумма/Sum												

Фосфатные минералы отмечаются преимущественно в глинистых прослоях I группы. Обнаружены как скрытокристаллические минеральные включения причудливой округлой формы, так и отдельные кристаллические формы. Скрытокристаллические агрегаты предположительно имеют связь с биогенными остатками. По данным энергодисперсионных спектров отмечаются фосфаты кальция (фторапатит, хлорапатит) и в единичных случаях редких земель и тория (монацит?).

Включения барита отмечены в каждой группе пород в форме отдельных индивидов и агрегатов различной формы, ассоциирующих с фрамбоидами пирита и с биогенными остатками. Следует отметить, что в породах I группы барит встречается чаще, чем в породах II группы.

Природа образования изучаемых пород

По особенностям строения, текстурным признакам и вещественному составу исследуемых прослоев можно предположить их первично вулканическую природу. Для выделенных прослоев характерна более светлая окраска, четкие ровные границы с выше- и нижележащими отложениями. При исследовании на оптическом микроскопе выявлены остроугольные, копьевидные зерна кварца, таблитчатые зерна ПШ (редко). Выявлены окремненные обломки, предположительно, раскристаллизованного стекла. Для глинистых разностей прослоев (I группа) характерно неравномерное, иногда градиционное (по направлению к границе слоя) распределение несортированного обломочного материала. На границе слоя отмечены угловатые зерна, врезанные и вдавленные во вмещающий нижний слой. Все эти признаки косвенно могут говорить о присутствии в осадке материала вулканического происхождения и последующего его постдиагенетического преобразования.

Для существенно кремнистых пород (II группа) таких отчетливых признаков присутствия вулканического материала не обнаружено. Породы почти нацело сложены кварцевым агрегатом, отмечаются лепидобластовые ориентированные зерна кварца и в подчиненном количестве глинисто-гидрослюдистый цемент. Предполагается, что породы претерпели существенное преобразование в процессах диа- и катагенеза и сейчас находятся на стадии метагенеза. Для

пород характерны линзовидные, уплощенные обломки кремнистого состава (раскристаллизованное стекло?), обтекаемые цементом и ОВ, также отмечаются угловатые, игольчатые зерна кварца.

Подобные люминесцирующие прослои глинистого состава в отложениях баженовской свиты на территории ХМАО отмечены в работах И.В. Панченко и соавторов, Е.Е. Оксенойд, Т.Д. Булатова. Выделенные авторами прослои отнесены к туфам и туффитам [5, 6]. По своему строению и вещественному составу породы схожи с прослоями I группы.

Дж.Д. Пирсом и соавторами в позднемиоценовых сланцах провинции Eagle Ford, США (аналог битуминозных отложений баженовской свиты), также выявлены тонкие прослои туфов, залегающих в нефтематеринских породах [7]. Выделенные авторами прослои также имеют преимущественно глинистый состав (каолиновый и смешанный).

Следует отметить, что люминесцирующие прослои кремнистого состава (II группа) в отложениях баженовской свиты описаны впервые и детального их изучения не проводилось.

Химический состав исследуемых прослоев и вмещающих пород

Среднее содержание химических элементов в изучаемых породах и баженовитах приведено в табл. 2.

Оценка полученных результатов проводилась путем сравнения данных с результатами определений содержания элементов для пород БС по Л.П. Рихванову и соавторам и В.М. Гавшину, а также с кларком содержания элементов в глинах и глинистых породах по Н.А. Григорьеву [8–10].

При сравнении средних содержаний элементов в составе вмещающих пород (баженовитов) и содержания элементов для пород БС, указанных в работах [8, 9], отмечены повышенные концентрации Zn, Mo, Ni, V, U и Ba (табл. 2). Многими исследователями отмечается связь накопления данных микроэлементов с содержанием ОВ в осадке, а также связывается с сероводородным заражением в иловых осадках [9, 11].

Анализ среднего химического состава для пород I группы приводится без разделения на типы по преобладающей минеральной фазе. Пониженные концентрации элементов характерны для Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Nb, Mo и Cd. Повышенные содержания отмечаются для As, Pb, Li, несколько повышенные для Sr

и Zr. Среди группы P3Э повышенные концентрации характерны только для La, Ce и Pr, в то время как содержание остальных членов группы не превышает средних значений для вмещающих пород.

Следует отметить различие концентраций некоторых элементов внутри I группы (между типами А и Б). Так, для образцов смешаннослойного состава (тип Б) отмечаются повышенные концентрации Ba, Cu, Zn, Ga, As, La, Ce и Nd. Для пород каолинитового состава (Тип А) отмечается небольшое превышение в содержании Ni и Mo.

Таблица 2. Содержание химических элементов в исследуемых прослоях и вмещающих породах, г/т

Table 2. Trace element concentrations in studied rocks (luminescent layers and enclosing rocks), ppm

Элемент Element	Среднее значение/Average, %					
	II группа II group	I группа I group	Баженовиты Bazhenovity	[8]	[9]	[10]
Li	20,4	77,6	21,8	29,9	н.д.	46,0
Be	0,4	1,0	1,8	<5	н.д.	2,8
Sc	4,0	11,2	14,2	12,5	9,1	15,0
V	159	607	615	347	539	120
Cr	36,4	19,6	77,3	74,7	78,0	76,0
Co	9,6	5,2	30,9	27,4	н.д.	19,0
Ni	107	35,6	325	162	291	47,0
Cu	41,5	74,1	131	99,0	132	36,0
Zn	168	102,8	848	447	678	52,0
Ga	3,5	12,3	13,4	14,1	н.д.	16,0
Ge	0,4	0,4	1,3	2,0	н.д.	2,0
As	6,0	33,9	16,6	30,3	45,0	9,3
Rb	14,9	16,4	64,2	65,7	90,0	130
Sr	119	418	364	301	н.д.	240
Y	11,0	12,3	38,2	26,6	н.д.	31,0
Zr*	26,7	82,5	77,9	108	211	190
Nb	1,9	2,9	6,1	8,2	н.д.	11,0
Mo	91,9	34,1	245	152	122	1,6
Ag*	0,3	0,6	0,9	<0,7	н.д.	0,2
Cd	3,6	1,8	17,0	11,4	н.д.	1,0
Sn	0,2	2,3	1,1	1,6	н.д.	3,5
Sb	2,3	3,8	7,3	4,8	6,9	1,0
Cs	1,1	3,6	5,0	4,9	н.д.	10,0
Ba	806	3788	1484	1995	2264	460
La	6,8	35,4	21,0	24,3	27,0	48,0
Ce	14,0	70,6	42,9	44,7	53,0	75,0
Pr	1,7	7,1	5,3	5,6	н.д.	10,0
Nd	8,2	22,8	24,6	23,2	н.д.	36,0
Sm	1,7	3,6	5,3	3,9	6,3	8,0
Eu	0,4	0,8	1,4	1,2	1,3	1,2
Gd	1,9	2,9	5,9	5,4	н.д.	5,8
Tb	0,2	0,4	0,8	0,7	0,9	0,8
Dy	1,6	2,2	5,4	4,5	н.д.	4,4
Ho	0,3	0,5	1,0	0,9	н.д.	0,7
Er	1,0	1,4	3,4	2,6	н.д.	1,9
Tm	0,1	0,2	0,4	0,4	н.д.	0,6
Yb	0,9	1,4	3,4	3,2	3,2	2,5
Lu	0,1	0,2	0,5	0,4	н.д.	0,4
Hf	0,7	5,1	1,7	2,6	3,1	5,0
Ta	0,2	1,6	0,4	0,3	0,6	1,4
W	0,4	0,7	1,0	1,2	н.д.	2,6
Tl	0,8	0,7	2,4	2,7	н.д.	0,0
Pb	4,6	36,3	15,7	15,1	н.д.	14,0
Th	3,5	62,8	7,1	6,2	6,3	10,0
U	22,1	39,2	60,0	38,3	35,7	4,5

Примечание: н.д. – нет данных.

Note: н.д. – no data.

Для пород II группы содержание всех элементов ниже в 2–4 раза по сравнению с баженовитами.

При сравнении содержаний элементов I и II групп отмечаются пониженные концентрации практически всех элементов в составе II группы, кроме Mo, Cd, Zn, Ni, Co и Cr.

Различия в накоплении тех или иных элементов в породах I и II групп можно объяснить разным минеральным составом и низким содержанием ОБ. Так, по ранее проведенным исследованиям, представленным в работе [2, 3], содержание $C_{орг}$ для изучаемых пород по данным пиролитического метода составляет 0,2–1,5 %, а для вмещающих пород $C_{орг}$ варьирует от 5 до 18 %. Следовательно, исследуемые прослои сильно обеднены ОБ. По данным И.Н. Ушатинского [11] с органическим веществом баженовской свиты наиболее тесно связаны V, Cu, Ni, Mo и U. Именно этими компонентами обогащены изучаемые вмещающие породы и обеднены люминесцирующие прослои, вследствие разного (низкого) содержания ОБ.

Можно предположить, что снижение концентраций микроэлементов в изучаемых прослоях может быть вызвано резкой сменой условий при осадконакоплении в иловых водах. Такие условия могут быть вызваны синхронным поступлением в осадок материалов вулканогенного пирокластического (пеплового) материала совместно с осадками нормальной морской седиментации. Поступление в осадок продуктов пеплового материала в связи с его повышенной реакционной способностью, а также присутствием в нем токсичных продуктов (As, Hg, Cd и др.) [12] может влиять на продуктивность организмов вплоть до их массовой гибели, что объясняет низкое содержание ОБ в исследуемых породах.

Отдельно следует отметить характер распределения содержаний радиоактивных элементов Th и U. Для пород II группы средние содержания этих элементов в несколько раз ниже, чем во вмещающих породах. Так, среднее содержание в баженовитах Th – 7,1 г/т, U – 60 г/т, Th/U соотношение составляет 0,1, тогда как среднее содержание Th и U в породах II группы составляет 3,5 г/т (единичное значение 16 г/т) и 22,1 г/т соответственно, Th/U – 0,15. Для пород I группы содержание U в среднем составляет 39,2 г/т, Th – 62,8 г/т, Th/U – 1,6. Концентрации Th в породах I группы в 8 раз превышают содержание во вмещающих породах.

Накопление урана имеет тесную связь с накоплением ОБ в условиях восстановительной среды [9, 11, 13, 14]. Кларк тория в черных сланцах, по данным Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис, составляет 6–7 г/т, аномальным считается его содержание свыше 10 г/т. Накопление тория может быть связано с привнесом его либо в составе терригенного (обломочного) материала, либо в составе вулканогенно-обломочного материала [15]. По данным Ю.Н. Занина и соавторов [14] наблюдается значимая положительная корреляция тория с глинистым материалом. Авторы предполагают, что содержание тория в более глинистых породах БС повышено относительно менее глинистых. Анализируя полученные данные, можно сделать заключе-

ние, что наиболее вероятный источник поступления титана в исследуемые породы – вулканогенный пирокластический (пепловый) материал. Выделенные титрий-содержащие горизонты простираются на сотни километров и могут являться следствием обширного пеплопада верхнеюрского времени. Пеплопады многократно проявлялись в юрское время на территории Западной Сибири, что было убедительно показано в работах [16, 17].

Химический состав изученных прослоев, а также вмещающих пород методом ИСП-АС приведен в табл. 3. Данные химического анализа породообразующих оксидов сопоставляются с данными петрографиче-

ского и рентгенофазового анализа. Содержание кремнезема в породах I группы колеблется в пределах 45,2–50,3 %, глинозема – 27,1–35,7 %, для пород II группы 66,0–84,9 и 0,5–12,0 %, для баженовитов 56,0–64,8 и 6,4–10,1% соответственно. Повышенные значения Al_2O_3 и K_2O в породах I группы подтверждают данные о высоком содержании ПШ и глинистых минералов в породах, так же как высокие концентрации SiO_2 в прослоях II группы свидетельствуют о более кремнистом составе пород, по сравнению с баженовитами. Для баженовитов отмечается повышенная железистость, что может быть обусловлено более высоким содержанием пирита.

Таблица 3. Породообразующие оксиды в исследуемых прослоях и вмещающих их породах (вес. %)

Table 3. Rock-forming oxides concentrations in studied rocks (luminescent layers and enclosing rocks) (wt. %)

Образец Sample	Оксид/Oxide Группа/Group	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O^-	ППП	TiO_2/Al_2O_3
1	II группа II group	78,6	0,1	2,6	2,1	<0,01	0,2	0,1	0,3	0,4	0,0	0,1	15,3	0,04
2		84,9	0,0	0,8	0,8	<0,01	0,0	0,3	0,1	0,1	0,0	–	12,8	0,03
3		72,1	0,2	12,0	1,3	0,0	0,2	0,5	0,2	0,3	0,1	0,3	12,7	0,01
4		72,8	0,2	3,4	1,6	0,0	0,4	0,8	0,6	0,5	0,1	0,3	19,0	0,05
5		72,7	0,2	3,9	3,0	0,0	0,4	0,4	0,4	0,7	0,2	0,3	17,7	0,05
6		83,7	0,0	1,1	0,5	<0,01	0,2	0,3	0,1	0,2	0,0	0,0	13,7	0,04
7	I группа Тип А I group Type А	45,2	0,3	34,9	2,0	0,0	0,4	0,9	0,4	0,8	0,2	1,0	13,7	0,01
8		46,9	0,4	34,0	1,1	0,0	0,8	1,1	0,6	2,5	0,2	1,8	10,3	0,01
10		47,6	0,3	33,8	1,0	0,0	0,7	0,8	0,7	2,2	0,2	0,6	11,8	0,01
11		45,6	0,4	35,7	1,5	0,0	0,4	0,8	0,4	0,7	0,2	1,3	12,7	0,01
12		45,6	0,3	35,7	1,4	0,0	0,2	0,6	0,3	0,4	0,2	0,9	14,2	0,01
17	I группа Тип Б II group Type В	50,3	0,3	28,4	2,2	0,0	1,7	0,3	1,5	2,5	0,2	2,4	9,0	0,01
18		45,9	0,3	31,3	3,5	0,0	1,0	1,0	0,3	1,2	0,1	2,8	12,5	0,01
20		48,3	0,3	27,1	4,5	0,0	1,5	0,6	1,5	2,6	0,2	2,2	10,5	0,01
21		49,9	0,2	28,9	2,0	0,0	1,3	0,4	1,4	2,5	0,2	2,1	9,6	0,01
22	Баженовиты Vazhenovity	56,0	0,4	9,9	5,4	0,0	0,8	0,4	0,8	2,4	0,2	0,6	22,8	0,04
23		64,8	0,3	10,1	3,8	0,0	1,0	0,6	1,2	1,3	0,1	0,6	15,8	0,03
24		61,4	0,3	6,4	5,7	0,0	1,7	2,5	0,6	1,2	0,4	0,6	18,8	0,04
25		58,6	0,4	8,3	5,0	0,0	0,8	1,7	0,7	1,7	0,2	0,6	21,7	0,04

Титановый модуль (отношение TiO_2 к Al_2O_3 , ТМ) широко используется специалистами в качестве вспомогательного критерия для определения исходного состава измененного пеплового материала [18–21]. Среднее значение ТМ для глинистых пород I группы составляет 0,01, для пород II группы и баженовитов оно составляет 0,04.

Согласно данным Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис ТМ служит индикатором петрофонда основного или кислого состава. Для риолитовых туфов характерны очень низкие значения ТМ (0,02 до 0,01) [18]. По данным Д.А. Спирса и Р. Канариса-Сотириу величина ТМ для риолитовой пирокластике не превышает 0,02, для пирокластике основного состава, наоборот, более 0,06. Промежуточные значения ТМ свидетельствуют о вкладе вулканического пепла среднего либо щелочного состава [19].

Для оценки происхождения и классификации измененного вулканического пепла широко используется классификационная диаграмма Дж.А. Винчестера и Р.А. Флойда, основанная на отношении Zr/TiO_2 к Nb/Y [22].

Исследуемые породы двух групп занимают на классификационной диаграмме поле, соответствующее риодацитам/дацитам (рис. 5). При этом породы I группы тяготеют к риолитам, в то время как породы II группы смещены ближе к полю андезитов, что свидетельствует об их разной вулканической специализации или разном составе выпавших осадков.

Использование данной диаграммы для установления происхождения пепла как единственного метода определения ограничено. Ограничения связаны с различной подвижностью элементов, лежащих в основе диаграммы. Установлена мобильность и вынос Zr, Nb и Y из пепловых горизонтов в процессе разложения и перераспределения первичного минерального вещества [23, 24]. Также содержания Zr зависят от пробоподготовки, используемой при анализе. Кислотное разложение, применяемое в ИСП-МС, может привести к занижению результатов по данному элементу и искажению результатов на диаграмме [21]. В связи с вышесказанным корректное использование диаграммы и интерпретации данных следует применять совместно с другими критериями (модулями и т. д.).

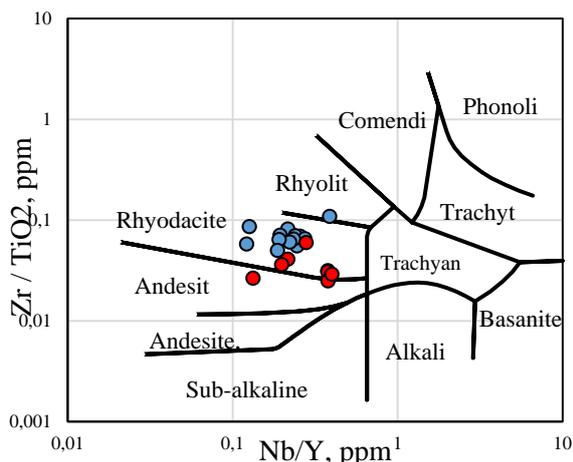


Рис. 5. Положение изученных проб на $Zr/TiO_2-Nb/Y$ диаграмме [22]

Fig. 5. Location of the samples according to chart Zr/TiO_2 and Nb/Y relation [22]

Закономерности распределения
редкоземельных элементов

В процессе изучения баженовской свиты рядом авторов уделялось большое внимание анализу распределения в ней редкоземельных элементов (РЗЭ) и их закономерностей (В.М. Гавшин, Ф.Г. Гурари,

Н.А. Доронина, М.Ю. Зубков, О.Г. Зарипов, Ю.Н. Занин, И.И. Ушатинский и др.).

При изучении пород на электронном микроскопе РЗЭ отмечены в составе фосфатных фаз, предположительно, в монаците (рис. 6).

Среднее содержание РЗЭ в глинистых породах I группы составляет 149,9 г/т, в кремнистых породах II группы – 37,1 г/т, для баженовитов – 120 г/т.

О природе исходного вещества горных пород можно судить по результатам изучения редкоземельных элементов. Характер кривых распределения средних значений РЗЭ в породах I, II группы и вмещающих пород свидетельствует о различном составе формирующего их исходного материала. Вмещающие отложения и породы II группы имеют схожий характер распределения элементов (рис. 7).

Особенности распределения РЗЭ в породах II группы и вмещающих породах указывают на то, что породы формировались путем переотложения из водных растворов (гидрогенное накопление), а материал для пород I группы поступал в кластогенной форме (пепел?). Для пород I группы распределение РЗЭ однотипное и отражает риодацитовый состав пеплов со слабоконтрастной отрицательной европиевой аномалией. Графики распределения РЗЭ для пород I и II групп, нормированные на хондрит, представлены на рис. 8.

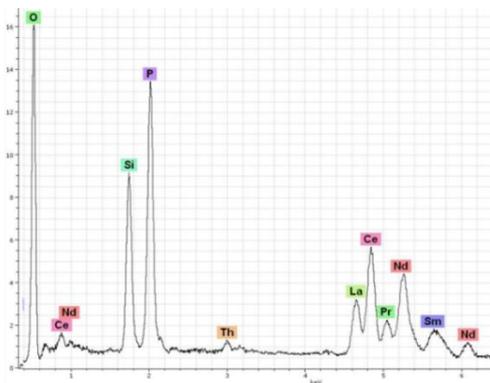
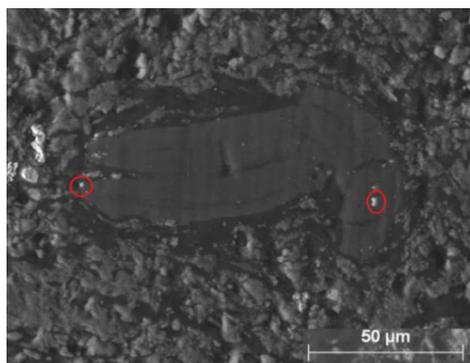


Рис. 6. Минеральное включение фосфата (монацита), содержащие РЗЭ и торий в скрытокристаллической кремнисто-фосфатно-кальциевой массе

Fig. 6. Mineral inclusion of phosphate (monazite) containing REE and thorium in cryptocrystalline silicon-phosphate-calcium mass

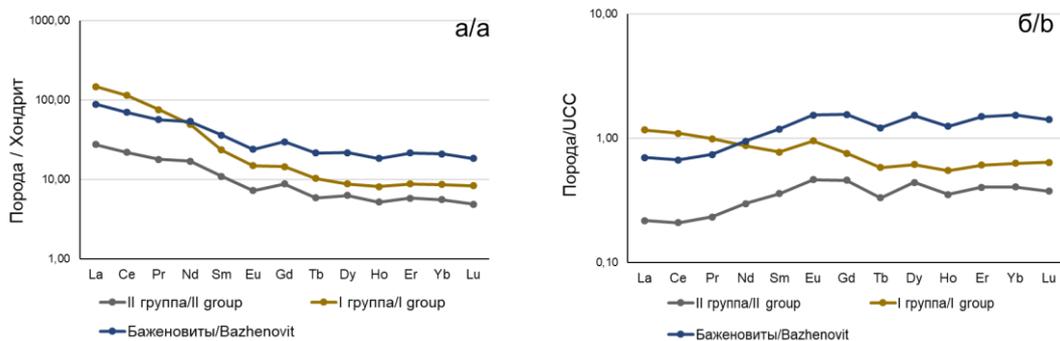


Рис. 7. Нормированные графики распределения РЗЭ (по средним значениям) в исследуемых и вмещающих породах: а) нормировано на кларк в верхней континентальной земной коре (UCC) [25]; б) нормировано на хондрит [26]

Fig. 7. Normalized REE (by average values) in the studied and host rocks: а) UCC-normalized REE patterns [25]; б) chondrite-normalized REE patterns [26]

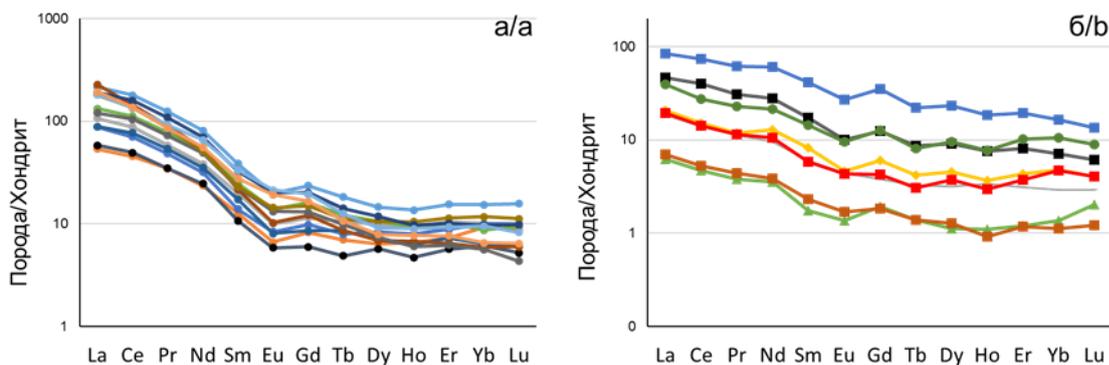


Рис. 8. Нормированные графики распределения РЗЭ: а) в прослоях I группы; б) в прослоях II группы. Нормировано на хондрит [26]

Fig. 8. Chondrite-normalized REE patterns: a) in the layers of the I group; b) in the layers of II group [26]

Лантан-иттербиевое отношение в изученных прослоях изменяется в широких пределах – от 6,3 до 34,6. Наименьшие значения La/Yb отношения характерны для пород II группы (7,5) и вмещающих пород (6,3). Для каолинистых прослоев I группы (Тип А) соотношение составляет 22,5, для смешаннослойных прослоев I группы (Тип Б) – 34,6. Для пород основного состава La/Yb отношение ниже, чем для кислых. Согласно работе Л.С. Бородина при переходе от базальтов к кислым породам относительное содержание La возрастает в несколько раз [27]. Таким образом, полученные данные указывают, что исследуемые глинистые прослои I группы тяготеют к кислым породам, а кремнистые (II группа) и вмещающие породы – к более основным.

Данные по распределению РЗЭ и La/Yb отношение согласуются с данными изучения TiO_2/Al_2O_3 отношения и с положением исследованных проб на диаграмме Винчестера и Флойда (рис. 5), которые указывают на более кислый состав вулканогенного материала в глинистых породах и более основной для кремнистых и вмещающих пород.

Природа люминесценции исследуемых отложений

На начальных этапах исследования характер и природа свечения люминесцирующих прослоев связывались либо с наличием свободных углеводов (УФ) (в виде нефтенасыщения), либо с возможным присутствием в породах карбонатного материала. По результатам валового рентгенофазового анализа в составе исследуемых образцов содержание карбонатных минералов не превышает примесного содержания (не более 5 %). Для подтверждения причины свечения за счет наличия УФ было произведено экстрагирование образцов. После экстрагирования хлороформом и в спирто-бензольной смеси свечение осталось, и можно сделать вывод, что оно не связано с присутствием УФ. Также для выяснения причин свечения был произведен ступенчатый нагрев образца в порошке с последующим фотографированием в дневном и ультрафиолетовом свете. Отмечено, что свечение исчезает в температурном интервале от 450 до 500 °С [3, 28].

По данным проведенной рентгенолюминесценции выяснилось, что свечение не связано с кристалличе-

ской структурой, т. е. центры люминесценции не находятся в решетках минералов. Таким образом, мы имеем дело со свечением неструктурных дефектов, а с центрами автономных образований, слабо взаимодействующими с кристаллической решеткой минералов. Такими центрами могут служить органические молекулы PO_2NO , NH и др., которые не возбуждаются рентгенолюминесценцией [29]. В проведенных ранее исследованиях [2, 3] показано повышенное содержание азота в породах и наличие в составе группы азотистых соединений и NH_4 на ИК-спектрах исследуемых пород.

Предполагается, что обогащение осадка азотом произошло из-за резкого и обильного поступления в иловые воды пеплового материала, что повлекло за собой массовую гибель организмов с высвобождением азотистых соединений и последующей сорбцией их на глинистом субстрате. В постседиментационном процессе окремнения осадка мог произойти захват органических молекул, содержащих азот. Таким образом на данном этапе исследований природа люминесценции точно не установлена и предполагается, что свечение обусловлено наличием азотистых соединений в породах. Для более точной диагностики природы люминесценции необходимо выполнить дополнительные исследования (фотолюминесценцию, газовую хроматографию и др.). В работах И.В. Панченко и соавторов и Е.Е. Оксенюк природа люминесценции в подобных туфовых прослоях связывается с наличием минералов группы цеолитов [5, 6]. По данным настоящего исследования в изучаемых породах минералы группы цеолитов не выявлены. По данным рентгенолюминесценции также можно судить о том, что свечение не обусловлено минералами данной группы.

Заключение

При исследовании отложений баженовской свиты в центральной и юго-восточной частях Западно-Сибирского осадочного бассейна при УФ освещении обнаружены прослои с яркой люминесценцией. По визуальному признаку они разделены на 2 группы: I группа формирует прослои мощностью до 1 см, II группа представляет собой серию тонких прослоев

мощностью до 15 см. По данным петрографического анализа и рентгеновской дифрактометрии породы I группы имеют существенно глинистый состав, II группы – кремнистый. Изученные породы отличаются от вмещающих пород по содержанию кварца, глинистых минералов, ПШ, также породы менее обогащены пиритом и органическим веществом. По преобладающей минеральной фазе породы I группы разделены на два типа: тип А – каолинитовый и тип Б – смешаннослойный иллит-сметитовый.

Люминесцирующие прослои различны по содержанию микроэлементов. По полученным данным химического состава породы I и II существенно отличаются.

Для пород I группы, имеющих существенно глинистый состав, характерны пониженные концентрации Co, Cr, Ni, Zn, Cu, Rb, Nb, Mo и Cd по сравнению с вмещающими породами. Повышенные концентрации отмечаются для Pb, Li, As, Sr и Zr. Среди группы РЗЭ повышенные концентрации характерны только для La, Ce и Pr.

Для пород II группы содержание всех элементов ниже в сравнении с баженовитами. При сравнении содержаний элементов I и II групп отмечаются пониженные концентрации практически всех элементов в составе II группы, кроме Mo, Cd, Zn, Ni, Co и Cr.

По минеральным, структурно-текстурным признакам, особенностям химического состава природа исследуемых прослоев определена как первично вулканическая. Предполагается, что выделенные прослои образовались за счет привноса в иловые воды пеплового материала с последующим его постседиментационным преобразованием. На признаки присутствия пеплового материала указывают морфологические особенности обломков кварца, ПШ, границы прослоев. При изменении вулканического материала для пород характерна глинизация (превращение в бенто-

ниты) и окремнение осадка. Глинистые минералы предположительно образовались в процессе трансформационных преобразований пеплового материала. О наличии вулканического материала также свидетельствует низкое содержание в породах ОВ (C_{org}) и повышенное содержание Th, который мог попасть в осадок с пепловым материалом.

Согласно геохимическим особенностям (ТМ, классификационная диаграмма, распределение РЗЭ) породы обеих групп имеют риодацитовый состав, при этом прослои I группы тяготеют к кислым по составу породам (риолитам), а прослои II группы – к средним (андезитам). Форма проявления, различный состав исследуемых пород, различия в концентрациях микроэлементов могут говорить о разном масштабе проявления вулканической деятельности, в результате которой накопились исследуемые осадки. Так, прослои II группы в своем строении выражены маломощными (до 1–3 мм) ритмичными переслаиваниями с породами, обогащенными ОВ. Предполагается, что вулканогенный материал поступал пульсационно, таким образом, что между «выбросами» успевали накопиться осадки и ОВ. Данные серии характерны для нижней части свиты. Вверх по разрезу встречаются одиночные маломощные прослои до 1 см, что свидетельствует о единоразовом поступлении пеплового материала в осадок с более долгими временными перерывами.

К аналогам исследуемых прослоев могут быть отнесены тонштейны в угленосных формациях (преимущественно каолинитовые состава), бентониты и калиевые-бентониты [20, 21, 30].

Природа люминесценции исследуемых прослоев на данном этапе изучения уточняется.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-35-90008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Недоливко Н.М., Перевертайло Т.Г. Литолого-петрографические особенности коллекторов баженовской свиты на юго-востоке Западно-Сибирской провинции (Томская область) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 1. – С. 77–87.
2. Петрография и минералогия глин аномально люминесцирующих прослоев баженовской свиты Западно-Сибирского осадочного бассейна / М.В. Шалдыбин, В.В. Крупская, А.В. Глотов, О.В. Доржиева, И.В. Гончаров, В.В. Самойленко, Е.С. Деева, Ю.М. Лопушняк, О.В. Бетхер, С.В. Закусин // Нефтяное хозяйство. – 2018. – № 2. – С. 36–40.
3. The nature, origin and significance of luminescent layers in the Bazhenov Shale Formation of West Siberia, Russia / M.V. Shal'dybin, M.J. Wilson, L. Wilson, Yu.M. Lopushnyak, R. Brydson, V.V. Krupskaya, E.S. Kondrashova (Deeva), A.V. Glotov, I.V. Goncharov, V.V. Samoilenko, S.I. Arbutov, O.V. Bether, L. Brown, D. White, N.V. Dorofeeva // Marine and Petroleum Geology. – 2019. – V. 100. – P. 358–375.
4. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия черных сланцев. – Л.: Наука, 1988. – 272 с.
5. Туфы и туффиты в баженовском горизонте (Западная Сибирь) / И.В. Панченко, В.А. Камзолкин, А.В. Латышев, И.Д. Соболев // VIII Всероссийское литологическое совещание: Эволюция осадочных процессов в истории Земли. – М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. – Т. I. – С. 258–260.
6. Оксенойд Е.Е., Булатов Т.Д. Туфогенные прослои в отложениях баженовского горизонта в Среднем Приобье (Западная Сибирь) // 12 Уральское совещание: Осадочная геология Урала и прилегающих регионов: сегодня и завтра. – Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2018. – С. 247–250.
7. Zircon U-Pb geochronology and sources of volcanic ash beds in the Upper Cretaceous Eagle Ford Shale, South Texas / J.D. Pierce, S.C. Ruppel, H. Rowe, D. Stockli // GSA Journal. – 2016. – V. 5. – P. 253–274.
8. Черные сланцы баженовской свиты // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2019. – № 6. URL: <https://magazine.neftegaz.ru/archive/453929/> (дата обращения: 01.04.2020).
9. Гавшин В.М., Бобров В.А. Закономерности распределения микроэлементов в баженовской свите // Доманиты Сибири и их роль в нефтегазоносности. Новосибирск: СНИИГиМС, 1982. – С. 76–91.
10. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия. – 2003. – № 7. – С. 785–792.
11. Ушатинский И.Н. Состав и микроэлементы пород баженовской свиты и вмещающих глин // Ассоциация микроэлементов с органическим веществом в осадочных толщах Сибири. – Новосибирск: ИГТ СО АН СССР, 1984. – С. 21–31.
12. Неручев С.Г. Уран и жизнь в истории Земли. – Л.: Недра, 1982. – 208 с.
13. Плумен И.И. Ураноносность черных аргиллитов волжского яруса Западно-Сибирской плиты как критерий геохимических

- условий осадконакопления // Геохимия. – 1971. – № 9. – С. 1138–1143.
14. Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г. Уран, торий и калий в черных сланцах баженовской свиты Западно-Сибирского морского бассейна // Литология и полезные ископаемые. – 2016. – № 1. – С. 82–94.
 15. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах. – Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. – 304 с.
 16. Ван А.В. Мезозойско-палеогеновый вулканизм на территории Западно-Сибирской низменности // Доклады АН СССР. – 1973. – Т. 210. – № 5. – С. 1156–1159.
 17. Ван А.В., Предтеченская Е.А., Злобина О.Н. Продукты вулканизма в юрских отложениях Приуральской части Западно-Сибирской плиты // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2011. – № 5. – С. 15–22.
 18. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. – СПб: Наука, 2000. – 479 с.
 19. Spears D.A., Kanaris-Sotiriou R. A geochemical and mineralogical investigation of some British and other European tonsteins // Sedimentology. – 1979. – V. 26. – P. 407–425.
 20. Spears D.A. The origin of tonsteins, an overview, and links with seatearths, fireclays and fragmental clay rocks // International Journal of Coal Geology. – 2012. – V. 94. – P. 22–31.
 21. Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: a review of their nature and significance / S. Dai, C.R. Ward, I.T. Graham, D. French, J.C. Hower, L. Zhao, X. Wang // Earth-Science Reviews. – 2017. – V. 175. – P. 44–74.
 22. Winchester J.A., Floyd P.A. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements // Chemical Geology. – 1977. – V. 20. – P. 325–343.
 23. Spears D.A., Arbutov S.I. A geochemical and mineralogical update on two major tonsteins in the UK Carboniferous Coal Measures // International Journal of Coal Geology. – 2019. – V. 210. – Article 103199.
 24. Geochemistry, mineralogy and genesis of rare metal (Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga) coals of the seam XI in the south of Kuznetsk Basin, Russia / S.I. Arbutov, D.A. Spears, A.V. Vergunov, S.S. Ilenok, A.M. Mezhibor, V.P. Ivanov, N.A. Zarubina // Ore Geology Reviews. – 2019. – V. 113. – Article 103073.
 25. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. – Oxford: Blackwell Scientific, 1985. – 312 p.
 26. McDonough W.F., Sun S.-s. The composition of the Earth // Chemical Geology. – 1995. – V. 120. – P. 223–253.
 27. Бородин Л.С. Геохимия главных серий изверженных пород. – М., Недра, 1981. – 195 с.
 28. Деева (Кондрашова) Е.С., Шалдыбин М.В. Природа и особенности минералогии аномально люминесцирующих прослоев баженовской свиты Западно-Сибирского бассейна // Уральская минералогическая школа-2018: XXIV Всероссийская научная конференция. – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2018. – С. 43–46.
 29. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. – К.: Наук. Думка, 1978. – 296 с.
 30. Nature of tonsteins in the Azeisk deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia) / S.I. Arbutov, A.M. Mezhibor, D.A. Spears, S.S. Ilenok, M.V. Shaldybin, E.V. Belaya // International Journal of Coal Geology. – 2016. – V. 152. – P. 99–111.

Поступила 13.04.2020 г.

Информация об авторах

Кондрашова Е.С., аспирант, инженер отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета; инженер сектора литологии АО «ТомскНИПИнефть».

UDC 552.52:550.42

MINERALOGY, GEOCHEMISTRY AND THE NATURE OF LIGHTNING OF LUMINESCENT LAYERS IN THE BAZHENOV FORMATION OF THE WEST SIBERIAN SEDIMENTARY BASIN

Elena S. Kondrashova^{1,2},
deeva@yandex.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Institute of oil and gas JSC «TomskNIPIneft»,
72, Mira avenue, Tomsk, 634050, Russia.

Relevance. The study of mineralogical and geochemical features of luminescent layers in the Bazhenov formation of West Siberian sedimentary basin (Tomsk region and adjacent regions) will allow clarifying their mineral composition and nature of formation, as well as the opportunity of their use as additional regional horizon to restore the paleogeographic history of the Bazhenov formation.

The main aim of the research is to study the mineralogical and geochemical features and determine the origin of luminescent layers in the deposits of the Bazhenov formation.

Objects: sedimentary rocks, luminescent layers and enclosing rocks of the Bazhenov formation.

Methods: X-ray diffractometry, petrographic analysis, scanning electron microscopy, inductively coupled plasma mass spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, instrumental neutron activation analysis, x-ray luminescence.

Results. The luminescent layers in ultraviolet light were detected in the distribution area of the Bazhenov formation in the central and south-eastern part of the West Siberian sedimentary basin. Thickness of layers varies from 2 mm to 15 cm. The study of the mineral composition made it possible to divide the separated layers into two groups according to the main mineral phases. The study of layers of the I group showed that they are composed mainly of clay minerals with an admixture of clastic silty material. The main clay minerals in them are kaolinite and mixed-layer minerals of the illite-smectite series. Layers with a predominantly siliceous (quartz) composition correspond to the II group. When analyzing chemical composition data it was identified that the studied layers as a whole have lower element contents (Co, Ni, Cu, Zn, Mo and others) compared to the «ordinary» rocks of the Bazhenov formation due to the low content of buried organic matter, which is traditionally associated with the accumulation of some microelements. The elevated concentrations of thorium in the samples of the studied layers are noted. The study shown the signs of the presence of volcanic material. It is assumed that the studied layers are of volcanic origin and were formed as a result of the diagenetic transformation of the volcanoclastic material of tuff sediments in the presence of a large amount of organic matter.

Key words:

West Siberia, the Bazhenov formation, petrography, geochemistry, volcanogenic material.

The reported study was funded by RFBR, project number 19-35-90008.

REFERENCES

- Nedolivko N.M., Perevertajlo T.G. Lithological and petrographic characterization of bazhenov suite reservoir rocks in the south-east of the Western-Siberian province (Tomsk Region). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 1, pp. 77–87. In Rus.
- Shal'dybin M.V., Krupskaya V.V., Glotov A.V., Dorzhieva O.V., Goncharov I.V., Samoylenko V.V., Deeva E.S., Lopushnyak Yu.M., Bether O.V., Zakusin S.V. Petrography and clay mineralogy of anomaly luminescent layers in Bazhenov suite of Western Siberia sedimentary basin. *Oil-industry*, 2018, no. 2, pp. 36–40. In Rus.
- Shal'dybin M.V., Wilson M.J., Wilson L., Lopushnyak Yu.M., Brydson R., Krupskaya V.V., Kondrashova (Deeva) E.S., Glotov A.V., Goncharov I.V., Samoilenko V.V., Arbutov S.I., Bether O.V., Brown L., White D., Dorofeeva N.V. The nature, origin and significance of luminescent layers in the Bazhenov Shale Formation of West Siberia, Russia. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, vol. 100, pp. 358–375.
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Geokhimiya Chernykh slantsev* [The geochemistry of black shales]. Leningrad, Nauka Publ., 1988. 272 p.
- Panchenko I.V., Kamzolkin V.A., Latyshev A.V., Sobolev I.D. Tuffy i tuffity v bazhenovskom gorizonte (Zapadnaya Sibir) [Tuffs and tuffites in the Bazhenov horizon (Western Siberia)]. *VIII Vserossiyskoe litologicheskoe soveshchanie: Evolyutsiya osadochnykh protsessov v istorii Zemli* [VIII All-Russian Lithological Conference. Evolution of sedimentary processes in the earth's history]. Moscow, National University of Oil and Gas «Gubkin University», 2015. Vol. I, pp. 258–260.
- Oksenoyd E.E., Bulatov T.D. Tufogennyye prosloi v otlozheniyakh bazhenovskogo gorizonta v Srednem Priobe (Zapadnaya Sibir) [Tufogenic interlayers in sediments of the Bazhenov horizon in the Middle Ob region (Western Siberia)]. *XII Uralskoe soveshchanie: osadochnaya geologiya Urala i prilozhashchikh regionov: segodnya i zavtra* [XII Ural Meeting: Sedimentary Geology Urals and adjacent regions: today and tomorrow]. Ekaterinburg: IGG UrO RAN Publ., 2018. pp. 247–250.
- Pierce J.D., Ruppel S.C., Rowe H., Stockli D. Zircon U-Pb geochronology and sources of volcanic ash beds in the Upper Cretaceous Eagle Ford Shale, South Texas. *G-CAGS Journal*, 2016, vol. 5, pp. 253–274.
- Chernye slantsy bazhenovskoy svity [Black slates of the Bazhenov formation]. *Delovoy zhurnal Neftegaz.RU*, 2019, no. 6. Available at: <https://magazine.neftgaz.ru/archive/453929/> (accessed 01 April 2020).
- Gavshin V.M., Bobrov V.A. Zakonomernosti raspredeleniya mikroelementov v bazhenovskoy svite [Patterns of distribution of trace elements in the Bazhenov formation]. *Domanikity Sibiri i ikh rol v neftegazonosnosti* [Domanikites of Siberia and their role in oil and gas potential]. Novosibirsk, SNIIGiMS Publ., 1982. pp. 76–91.
- Grigorev, N.A. Srednee sodержanie khimicheskikh elementov v gornykh porodakh, slagayushchikh verkhnyuyu chast kontinentalnoy kory [Average concentrations of chemical elements in rocks of the upper continental crust]. *Geokhimiya*, 2003, no. 7, pp. 785–792.

11. Ushatinskiy I.N. Sostav i mikroelementy porod bazhenovskoy svity i vmeshchayushchikh glin [Composition and microelements of rocks of the Bazhenov Formation and host clays]. *Assotsiatsiya mikroelementov s organicheskim veshchestvom v osadochnykh tolshchakh Sibiri* [The association of trace elements with organic matter in sedimentary sequences of Siberia]. Novosibirsk, IGG Publ., 1984. pp. 21–31.
12. Neruchev S.G. *Uran i zhizn v istorii Zemli* [Uranus and life in the history of the Earth]. Leningrad, Nedra Publ., 1982. 208 p.
13. Pluman I.I. Uranonosnost chernykh argillitov volzhskogo yarusa Zapadno-Sibirskoy plity kak kriteriy geokhimicheskikh usloviy osadkonakopleniya [Uranium content of black mudstones of the Volga layer of the West Siberian Plate as a criterion of geochemical conditions of sedimentation]. *Geokhimiya*, 1971, no. 9, pp. 1138–1143.
14. Zanin Yu.N., Zamiraylova A.G., Eder V.G. Uran, toriy i kaliy v chernykh slantsakh bazhenovskoy svity Zapadno-Sibirskogo morskogo basseyna [Uranium, Thorium, and Potassium in the Black Shales of the Bazhenov Formation of the West Siberian Sea Basin]. *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 2016, no. 1, pp. 82–94.
15. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Elementy-primesi v chernykh slantsakh* [Impurity elements in black shales]. Ekaterinburg, UIF Nauka Publ., 1994. 304 p.
16. Van A.V. Mezozoysko-paleogenovy vulkanizm na territorii Zapadno-Sibirskoy nizmennosti [Mesozoic-Paleogene volcanism in the West Siberian lowland]. *Doklady AN SSSR*, 1973, vol. 210, no. 5, pp. 1156–1159.
17. Van A.V., Predtechenskaya E.A., Zlobina O.N. Produkty vulkanizma v yurskikh otlozheniyakh Priural'skoy chaste Zapadno-Sibirskoy plity [Volcanism products in the Jurassic deposits of the Ural part of the West Siberian Plate]. *Geologiya, geofizika i razrabotka neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy*, 2011, no. 5, pp. 15–22.
18. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Osnovy litokhimii* [Foundations of lithochemistry]. St-Petersburg, Nauka Publ., 2000. 479 p.
19. Spears D.A., Kanaris-Sotiriou R. A geochemical and mineralogical investigation of some British and other European tonsteins. *Sedimentology*, 1979, vol. 26, pp. 407–425.
20. Spears D.A. The origin of tonsteins, an overview, and links with seatearths, fireclays and fragmental clay rocks. *International Journal of Coal Geology*, 2012, vol. 94, pp. 22–31.
21. Dai S., Ward C.R., Graham I.T., French D., Hower J.C., Zhao L., Wang X. Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: A review of their nature and significance. *Earth-Science Reviews*, 2017, vol. 175, pp. 44–74.
22. Winchester J.A., Floyd P.A. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, 1977, vol. 20, pp. 325–343.
23. Spears D.A., Arbuzov S.I. A geochemical and mineralogical update on two major tonsteins in the UK Carboniferous Coal Measures. *International Journal of Coal Geology*, 2019, vol. 210, article 103199.
24. Arbuzov S.I., Spears D.A., Vergunov A.V., Ilenok S.S., Mezhibor A.M., Ivanov V.P., Zarubina N.A. Geochemistry, mineralogy and genesis of rare metal (Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga) coals of the seam XI in the south of Kuznetsk Basin, Russia. *Ore Geology Reviews*, 2019, vol. 113, article 103073.
25. Taylor S.R., McLennan S.M. *The continental crust: its composition and evolution*. Oxford, Blackwell Scientific, 1985. 312 p.
26. McDonough W.F., Sun S.-s. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 1995, vol. 120, pp. 223–253.
27. Borodin L.S. *Geokhimiya glavnykh seriy izverzhennykh porod* [Geochemistry of the main series of igneous rocks]. Moscow, Nedra Publ., 1981. 195 p.
28. Deeva (Kondrashova) E.S. Shal'dybin M.V. Priroda i osobennosti mineralogii anomalno lyuminesitsiruyushchikh prosloev bazhenovskoy svity Zapadno-Sibirskogo basseyna [The nature and characteristics of mineralogy abnormally luminescent layers Bazhenov Formation of the West Siberian basin]. *XXIV Vserossiyskaya nauchnaya konferentsiya. Uralskaya mineralogicheskaya shkola-2018* [XXIV Scientific Conference. Ural Mineralogical School 2018]. Ekaterinburg, Alfa Print Publ., 2018. pp. 43–46.
29. Tarashchan A.N. *Lyuminesitsiya mineralov* [Luminescence of minerals]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1978. 296 p.
30. Arbuzov S.I., Mezhibor A.M., Spears D.A., Ilenok S.S., Shal'dybin M.V., Belaya E.V. Nature of tonsteins in the Azeisk deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia). *International Journal of Coal Geology*, 2016, vol. 152, pp. 99–111.

Received: 13 April 2020.

Information about the authors

Elena S. Kondrashova, post-graduate student, engineer National Research Tomsk Polytechnic University; engineer JSC «TomskNIPIneft».

УДК 550.360; 550.832.6

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРНОГО ШУМА СВОБОДНОЙ ТЕПЛОВОЙ КОНВЕКЦИИ В ВОДОНАПОЛНЕННЫХ БУРОВЫХ СКВАЖИНАХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Демежко Дмитрий Юрьевич¹,
ddem54@inbox.ru

Хацкевич Богдан Дмитриевич¹,
disaybl@yandex.ru

Миндубаев Мансур Габдрахимович¹,
mansur_mg@mail.ru

¹ Институт геофизики УрО РАН,
Россия, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 100.

Актуальность. Температурные исследования в скважинах используются для решения широкого круга разведочных, промыслово-геофизических, экологических, гидрогеологических, геодинамических задач. Появление новых температурных датчиков и систем регистрации существенно расширяет возможности скважинной термометрии, одновременно предъявляя повышенные требования к точности измерений, которые часто не могут быть удовлетворены в реальных скважинных условиях вследствие влияния температурного шума, вызываемого свободной тепловой конвекцией жидкости. Эффективное планирование аппаратуры и методик температурных измерений в скважинах требует оценки амплитуды температурного шума.

Цель: обоснование математических моделей, позволяющих оценивать уровень температурного шума, вызываемого свободной тепловой конвекцией.

Методы: статистический анализ данных, полученных с помощью лабораторных экспериментов, в ходе температурного каротажа и мониторинга температуры в реальных скважинах.

Результаты. Обоснован оптимальный параметр оценки уровня температурного шума – среднеквадратическое отклонение температурных колебаний. Разработаны модели различной сложности, позволяющие оценивать амплитуду конвективного шума в зависимости от геотермического градиента, внутреннего радиуса скважины и числа Рэлея. Предложенные модели позволяют более эффективно обосновать выбор аппаратуры и методики температурного каротажа и температурного мониторинга скважин в зависимости от соотношения «полезный сигнал/температурный шум».

Ключевые слова:

Скважина, температурный каротаж, температурный мониторинг, свободная тепловая конвекция, температурный шум.

Введение

При проведении прецизионных температурных измерений в скважинах исследователи часто сталкиваются с серьезной помехой – температурным шумом, вызываемым свободной тепловой конвекцией скважинного флюида. Конвективный температурный шум сопровождает как традиционные исследования естественного температурного поля [1–7], так и методы активной термометрии с использованием греющего кабеля [8–10]. Оценить величину температурного шума до проведения температурных измерений – важная научная задача, решение которой позволяет более эффективно планировать геотермические исследования.

Попытки связать амплитуду конвективных температурных колебаний с параметрами, определяющими свободную тепловую конвекцию, предпринимались и ранее. Так, W. Diment [11] оценил соотношение между максимальным диапазоном температурных возмущений и геотермическим градиентом G в водонаполненной скважине диаметром 25 см ($r=0,125$ м): $\Delta T_{\max}=1,25G$. E. Sammel [12] опубликовал данные наблюдений размаха температурных колебаний и градиента в водонаполненных скважинах диаметром 4,8–10,2 см. Их линейная аппроксимация приводит к зависимости: $\Delta T_{\max}=0,31G$. Более общая зависимость: $\Delta T_{\max}=AGr$, в которой безразмерная константа A определена как отношение длины конвективной ячейки к радиусу скважины, была пред-

ставлена в [1, 13]. L. Eppelbaum и I. Kutasov [6] предложили принципиально иную зависимость $\Delta T_{\max}=G/(D(1-B \lg Ra))$, где D и B – константы, определяемые видом скважинного флюида. Для воды $D=6,25$ м⁻¹, $B=0,16$. Впрочем, из статьи [6] не ясно, как была получена эта формула и по каким экспериментальным данным она верифицировалась. При фиксированном значении температурного градиента с ростом Ra температурный шум растет, но при $Ra \approx 1,8 \cdot 10^6$ резко уменьшается и становится отрицательным (?). Вряд ли такое поведение может быть физически обосновано.

Критерии оценки амплитуды температурного шума

Отметим, что все перечисленные выше зависимости предлагают оценивать амплитуду температурных колебаний их максимальным размахом. Это логично, если предположить, что конвективные течения организованы в виде вертикальной последовательности замкнутых конвективных ячеек, – долгие годы так и считалось. Тогда максимальный размах колебаний будет определяться разностью температур на нижней и верхней границах ячейки и при постоянном градиенте зависеть от ее вертикального размера.

В недавних исследованиях на основании численного математического моделирования [14–17] и лабораторных экспериментов [18] было показано, что конвективные потоки в вертикальном канале пред-

ставляют собой вращающуюся систему винтовых струй и не ограничены по вертикали. Хотя обе статистики – и размах и среднеквадратическое отклонение – являются мерами рассеяния значений случайной величины, размах используется для оценки по небольшим выборкам и в случае если распределение случайной величины имеет естественные физические ограничения. Эта статистика крайне неустойчива к появлению больших выбросов. При отсутствии вертикального ограничения конвективных ячеек распределение температурных отклонений от среднего подчинено нормальному закону (рис. 1) и существует вероятность появления больших выбросов. В этих условиях естественной статистикой является среднеквадратическое отклонение. Для оценки среднеквадратического отклонения нами в [16] была предложена зависимость $\sigma \approx 3Gr$. Соотношение между максимальным размахом и среднеквадратическим отклонением можно примерно определить как $\Delta T_{\max} = \pm 2\sigma = 4\sigma$ (с доверительной вероятностью 0,95).

В настоящей статье приведены результаты верификации этой зависимости $\sigma \approx 3Gr$ на большом объеме экспериментальных данных, полученных в лаборатории и *in situ*. Зависимость прослежена в пределах четырех порядков изменения градиента.

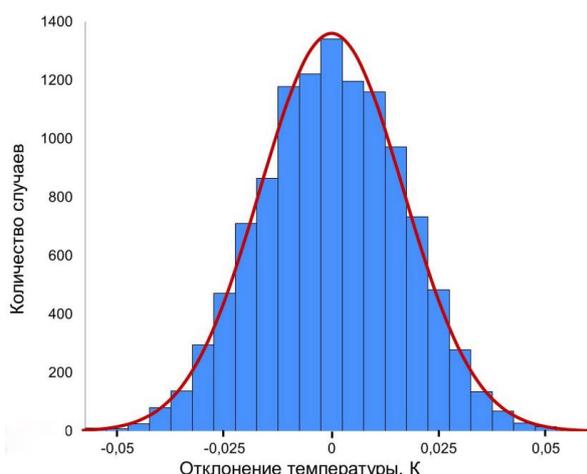


Рис. 1. Распределение отклонений температуры от среднего значения в скважине kun-1 на глубине 80 м (гистограмма) и теоретическое нормальное распределение (красная кривая). Гистограмма построена по данным 11424 отсчетов с интервалом дискретизации 30 мин.

Fig. 1. Distribution of temperature deviations from the average value in the kun-1 borehole at a depth of 80 m (histogram) and theoretical Gaussian distribution (red curve). The histogram is plotted using 11424 samples with a sampling interval of 30 minutes

Данные

В нашем анализе использован 171 ряд наблюдений температуры. Температуры были измерены в лабораторных условиях, а также в результате температурного мониторинга и температурного каротажа буровых скважин. Обобщенные исходные данные представлены в табл. 1.

Лабораторные оценки температурного шума (Lab-IRT-2, Lab-IRT-2) были получены при исследовании структуры конвективных течений методом инфракрасной термографии [18]. Скважина имитировалась вертикальными водонаполненными керамическими трубками с внутренним диаметром 20 и 30 мм. Геотермический градиент на внешних стенках трубы обеспечивал восходящий поток теплого воздуха от тороидального нагревателя. Температурные колебания регистрировались установленными у внутренней стенки трубы терпарами, подключенными к автоматическому регистратору.

В ходе температурного мониторинга в реальных скважинах нами были получены оценки по скважинам kun-1 на о-ве Кунашир (частично опубликованы в [7]), IGF-60 на геотермическом полигоне ИГФ УрО РАН в Екатеринбурге и К-1 (Катав-Ивановск, Челябинская обл.). Другие опубликованные мониторинговые данные – по скважине TG-2 (префектура Iwate, Япония [19]) и IODP-642E (подводная скважина в Норвежском море [20]). Все остальные данные были получены с помощью температурного каротажа (табл. 1).

Все данные, представленные в табл. 1, получены в условиях, когда число Рэлея, определяющее возникновение свободной тепловой конвекции, превышает критическое значение ($Ra > Ra_{\text{crit}}$). Критическое число Рэлея для скважин меняется в пределах 68–216 в зависимости от соотношения теплопроводностей заполняющей скважину жидкости и окружающего ее массива λ_f/λ_m [23]. Для необсаженной скважины (флюид–вода, $\lambda_f=0,6 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при 20 °С, внешний массив – горные породы, $\lambda_m = 2,5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) $Ra_{\text{crit}}=154$, для обсаженной (стальная обсадная труба, $\lambda_m = 74 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) $Ra_{\text{crit}}=212$.

Для двух ледниковых скважин (Гренландской GISP2_D и Антарктической WAIS_D) рассчитать число Рэлея не удалось. В качестве скважинного флюида в них использовались незамерзающие жидкости, теплофизические свойства которых неизвестны. Но можно предположить, что температурный шум в этих скважинах также связан со свободной тепловой конвекцией, поскольку иные его причины (вынужденная конвекция, аппаратный шум) были исключены.

Модели температурного шума

Среднеквадратические отклонения температур рассчитывались после удаления пространственных (каротаж) или временных (мониторинг) трендов. Экспериментальная зависимость $\sigma/r \approx kG$ приведена на рис. 2.

Большая часть точек лежит в диапазоне $\sigma/r = (6 \div 1,5)G$. Линейная регрессия наименьших квадратов дает значение коэффициента $k=2,6$, близкое к теоретическому ($k=3,0$). В то же время разброс оценок относительно теоретического значения весьма значителен. Рассмотрим возможные причины этого. Увеличение коэффициента $k \gg 3$ можно объяснить заниженной оценкой температурного градиента. Уменьшение температурного градиента в скважине в сравнении с невозмущенным в породах может наблюдаться в неглубоких скважинах или вблизи верхней или нижней границ [16]. В скважине IGF-60, внутренний радиус которой 52,5 мм, положительный

температурный градиент, достаточный для инициации свободной тепловой конвекции, наблюдается в обводненной ее части на глубинах 7–10 м в конце мая–июне вследствие проникновения годовой температурной волны. При среднем значении градиента $G=0,034$ К/м здесь наблюдаются температурные колебания с амплитудой $\sigma=29$ –51 мК (рис. 3). Это явно

завышенная оценка. При подавлении конвекции вертикальными полиэтиленовыми пластинами [24] амплитуда колебаний уменьшается до 2–6 мК, а градиент увеличивается до ненарушенного значения $G=0,284$. Красные точки на рис. 3 построены для исходной амплитуды и ненарушенного градиента и хорошо согласуются с теоретической зависимостью.

Таблица 1. Экспериментальные данные

Table 1. Experimental data

Объект (скважина) Object (borehole)	Расположение Location	Метод исследования Research method	К-во рядов наблюдений Number of observation series	Внутренний радиус, мм Inner radius, mm	Градиент, К/м Gradient, K/m	σ , мК	Ra	Флюид/Fluid	Примечания ссылки Notes references
Lab-IRT-2	ИГФ УрО РАН, Екатеринбург IGF UB RAS Yekaterinburg	m	54	10	1,56–11,89	76-328	$3 \cdot 10^3$ – $3 \cdot 10^4$	w	Данные лабораторного эксперимента Lab experiment data [18]
Lab-IRT-2	ИГФ УрО РАН, Екатеринбург IGF UB RAS Yekaterinburg	m	62	15	1,12–9,45	86-320	$1 \cdot 10^3$ – $1 \cdot 10^4$	w	
kun-1	О-в Кунашир, Сахалинская обл. Kunashir Isl., Sakhalin Region	m	7	52–84	0,068–0,095	8,0-16,8	$8,8 \cdot 10^3$ – $6,8 \cdot 10^4$	w	[7]
IGF-60	Геотерм. полигон ИГФ, Екатеринбург Geotherm. Observatory, IGF, Yekaterinburg	m	4	53	0,284	28,8–50,6	$9 \cdot 10^2$ – $1,7 \cdot 10^3$	w	
K-1	Катав-Ивановск, Челябинская обл. Katav-Ivanovsk, Chelyabinsk Region	m	3	150	0,010	3,5–8,7	$1,0 \cdot 10^4$	w	
TG-2	Преф. Ивате, Япония Iwate Pref., Japan	m	5	170	0,213	23,3–30,4	$6,7 \cdot 10^6$	w	[19]
WAIS_D	Taylor Dome, Антарктида Antarctica	l	6	81,5	0,006–0,025	1,0–4,5		i	[21]
GISP2_D	Гренландия Greenland	l	2	90,5	0,06–0,024	1,3–6,2		n	[22]
Hausen	Северная Швейцария Northern Switzerland	l	3	87,5	0,045	6,1–10,0	$3,5 \cdot 10^4$	w	[1]
IODP-1165C	Prydz Bay, Антарктика Antarctica	l	2	178–191	0,015–0,043	8,8–11,1	$1,6 \cdot 10^5$ – $8,6 \cdot 10^5$	w	Подводные скважины, пробуренные по программе The International Ocean Discovery Program (IODP) [20] Boreholes drilled according to the the International Ocean Discovery Program (IODP)
IODP-1166A	Prydz Bay, Антарктика Antarctica	l	1	165	0,009	15,5	$3,9 \cdot 10^3$	w	
IODP-1168A	Западный склон Тасмании West Tasmania Slope	l	3	158–173	0,012–0,064	9,0–15,2	$1,2 \cdot 10^5$ – $9,5 \cdot 10^5$	w	
IODP-1179D	Возвыш. Шатского, с-з Тихого океана Shatsky Rise, NW Pacific	l	1	211	0,013	12,8	$3,4 \cdot 10^4$	w	
IODP-U1309D	Срединно-Атлантический хребет Mid Atlantic Ridge	l	4	127–170	0,026–0,150	10,9–37,4	$1,8 \cdot 10^5$ – $1,2 \cdot 10^6$	w	
IODP-642E	Voring Plateau, Норвежское море Norwegian Sea	ml	3	37–133	0,010–1,110	7,2-92,1	$2,7 \cdot 10^4$ – $2,7 \cdot 10^5$	w	
IODP-U1362A	Juan de Fuca Flank, с-в Тихого океана NE Pacific	l	2	134–157	0,033–0,256	11,7–86,2	$1,0 \cdot 10^5$ – $1,9 \cdot 10^5$	w	
IODP-U1256D	Guatemala Basin, экваториальн. часть Тихого океана Equatorial Pacific	l	3	140-171	0,020-0,597	17,4-94,9	$4,1 \cdot 10^5$ – $2,2 \cdot 10^7$	w	
IODP-395A	Срединно-Атлантический хребет, центр. троп. Mid Atlantic Ridge, Central Tropical North Atlantic	l	3	145	0,059–0,147	31,4–78,9	$1,9 \cdot 10^4$ – $6,5 \cdot 10^5$	w	
IODP-U1309D-2	Срединно-Атлантический хребет Mid Atlantic Ridge	l	2	156	0,083–0,116	30,2–45,4	$9,7 \cdot 10^5$ – $2,0 \cdot 10^6$	w	

Сокращения в таблице: метод исследования: m – мониторинг, k – каротаж; скважинный флюид: w – вода, i – изопар-к с утяжелителем, n – n-бутилацетат.

Abbreviations in the table: research method: m – monitoring, l – logging; borehole fluid: w – water, i – isopar-k with densifying agent, n – n-butyl acetate.

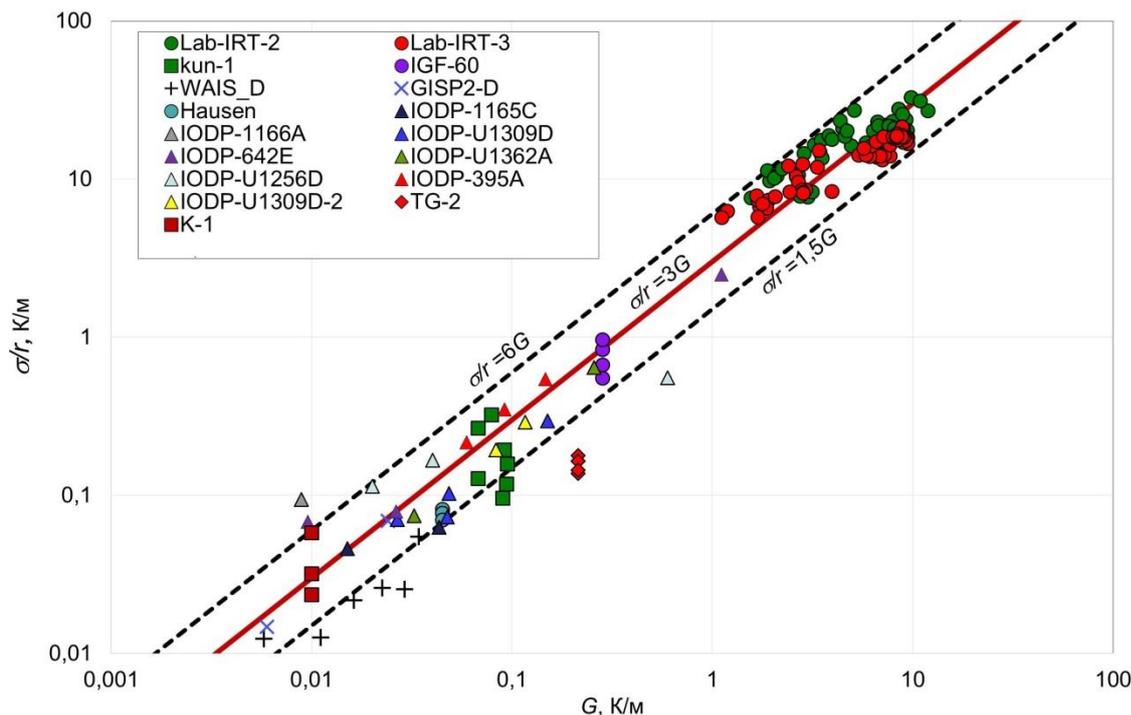


Рис. 2. Экспериментальная зависимость среднеквадратического отклонения температурного шума, нормированного на радиус скважины r , от геотермического градиента G . Прямые линии соответствуют соотношениям $\sigma/r = kG$ при различных значениях k

Fig. 2. Experimental dependence of the standard deviation of temperature noise normalized to the borehole radius r from temperature gradient G . Straight lines correspond to the relations $\sigma/r = kG$ under different k values

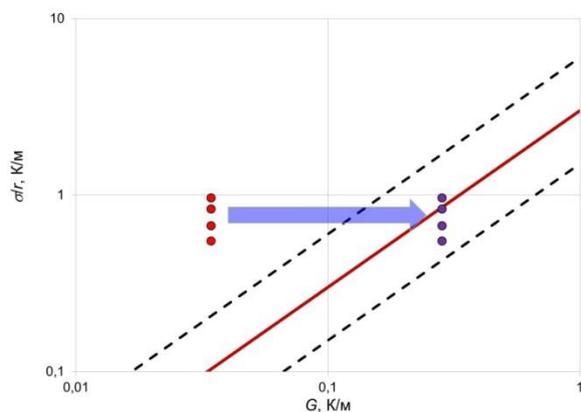


Рис. 3. Соотношение между среднеквадратическим отклонением температурного шума, нормированным на радиус скважины r , и температурным градиентом G в скважине ИГФ-60. Красные точки соответствуют G , измеренному до подавления конвекции, синие – после. Измерения проводились на глубинах 6,5–8,0 м (0,5–2,0 м ниже уровня грунтовых вод)

Fig. 3. Relationship between the standard deviation of temperature noise normalized to the borehole radius r and the temperature gradient G in the IGF-60 borehole. Red dots correspond to the temperature gradient which was measured before suppression of convection, blue ones – after suppression. The measurements were carried out at depths of 6,5–8,0 m (0,5–2,0 m below the groundwater level)

Уменьшение коэффициента до $k \ll 3$, в частности, можно объяснить влиянием системы температурных

измерений, занимающей некоторую часть пространства скважины, т. е. уменьшающей ее эффективный радиус. Другое возможное объяснение – влияние инерционности системы измерений. В [16] было показано, что среднеквадратическое отклонение температурных колебаний практически не зависит от числа Рэлея. Однако при увеличении Ra спектральная плотность колебаний смещается в область высоких частот, которые отфильтровываются системой измерений. На рис. 4 приведена экспериментальная выборка в координатах $(\sigma/r; G)$, в которой цветом обозначена величина числа Рэлея. Действительно, самые значительные отрицательные отклонения σ/r от основной зависимости соответствуют самым большим числам Рэлея: $Ra > 1 \cdot 10^6$.

Сравнение моделей температурного шума

Рассмотрим несколько моделей температурного шума. Для характеристики качества модели используем средний модуль относительной ошибки:

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\sigma_{\text{мод}i} - \sigma_i|}{\sigma_i},$$

где $\sigma_{\text{мод}}$ и σ – соответственно модельная и экспериментальная оценки среднеквадратического отклонения температурного шума; n – объем выборки. В отличие от среднеквадратических, эта мера не преувеличивает влияния больших значений σ и отдельных выбросов. Результаты сравнения трех моделей приведены в табл. 2.

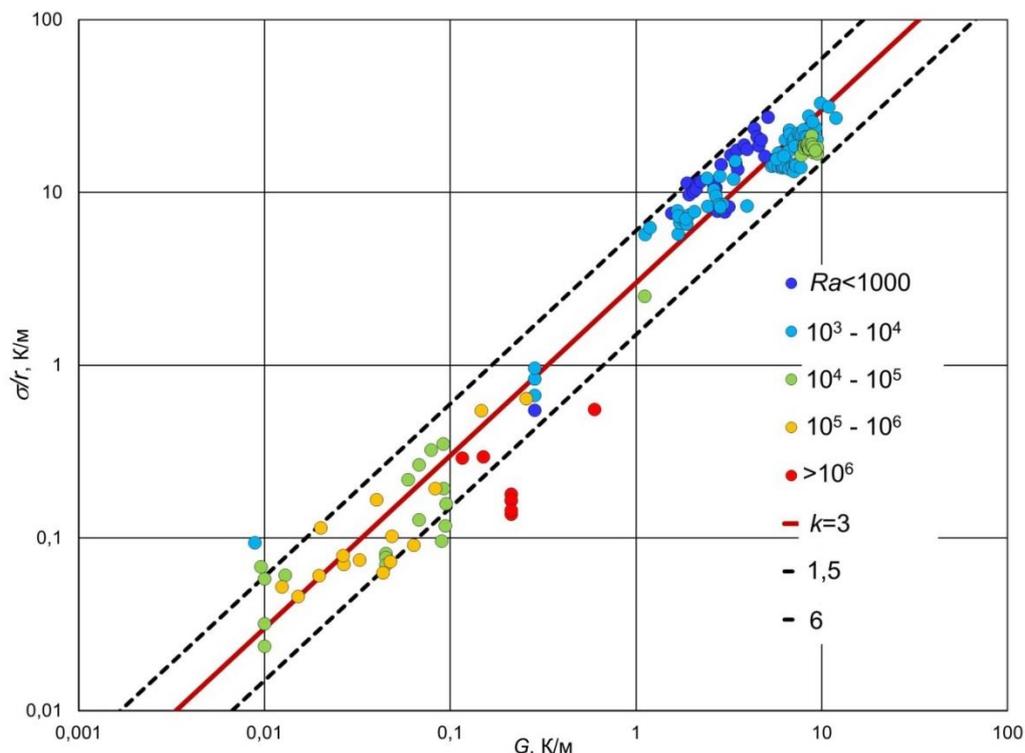


Рис. 4. Зависимость среднеквадратического отклонения температурного шума, нормированного на радиус скважины r , от геотермического градиента G при различных значениях числа Рэлея (обозначено цветом). Прямые линии соответствуют соотношениям $\sigma/r=kG$, $k=1,5; 3; 6$

Fig. 4. Dependence of the standard deviation of temperature noise normalized to the borehole radius r from temperature gradient G for different values of Rayleigh number (indicated by color). Straight lines correspond to the relations $\sigma/r=kG$, $k=1,5; 3; 6$

Таблица 2. Значения среднего модуля относительной ошибки δ оценки конвективного шума σ для различных моделей

Table 2. Mean absolute percentage error δ of convective noise σ forecast by different models

№	Модель/Model	δ
1	$\sigma_{\text{мод}} = 2,3 Gr$	0,34
2	$\sigma_{\text{мод}} = 14,3r G^{0,89}/Ra^{0,18}$	0,21
3	$\sigma_{\text{мод}} = \Delta T_{\text{max}}/4 = G/(25(1-0,16 \lg Ra))$ [6]	1,55

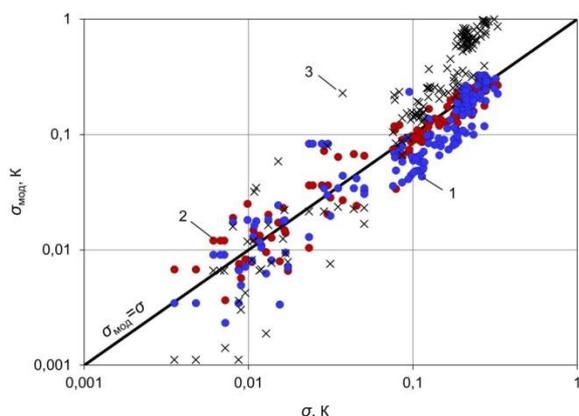


Рис. 5. Сравнение экспериментальных и модельных оценок амплитуды температурного шума. Номера на графике соответствуют номерам моделей в табл. 2

Fig. 5. Comparison of experimental and model estimates of the temperature noise amplitude. The numbers on the graph correspond to the model numbers in the table 2

Отметим, что минимум δ в простейшей модели достигается при $k=2,3$. Модель, учитывающая влияние числа Рэлея, дает наименьшую относительную ошибку прогноза, однако вряд ли ее можно рекомендовать в качестве универсальной модели. Как мы предположили выше, это влияние может быть обусловлено инерционностью конкретной системы измерений. Наибольшей относительной ошибкой характеризуется модель, предложенная в [6]. Эта модель переоценивает большие значения σ и преуменьшает малые (рис. 5), а при $Ra > 1,8 \cdot 10^6$ оценка σ становится вовсе отрицательной.

Заключение

Проведенные исследования позволили обосновать оптимальный параметр оценки уровня температурного шума, обусловленного свободной тепловой конвекцией в скважинах, – среднеквадратическое отклонение температурных колебаний. Предложенные модели оценки температурного шума базируются на большой выборке экспериментальных данных и позволяют более эффективно обосновать выбор аппаратуры и методики температурного каротажа (температурного мониторинга скважин) в зависимости от требуемого соотношения «полезный сигнал/температурный шум».

Исследование выполнено при поддержке РФФИ, проект № 19-05-00050-а (проведение полевых экспериментальных исследований в скважинах, сбор и анализ данных температурного каротажа и мониторинга) и госбюджетной темы НИР № 0394-2019-0002 (проведение исследований на лабораторной установке для моделирования свободной тепловой конвекции).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pfister M., Rybach L. High-resolution digital temperature logging in areas with significant convective heat transfer // *Geothermics*. – 1995. – V. 24. – P. 99–100.
2. Field comparison of conventional and new temperature logging systems / K.W. Wisian, D.D. Blackwell, S. Bellani, J.A. Henfling, R.A. Norman, P.C. Lysne, A. Forster, J. Schrotter // *Geothermics*. – 1998. – V. 27. – P. 131–141.
3. Cermak V., Safanda J., Bodri L. Precise temperature monitoring in boreholes: Evidence for oscillatory convection? Part I. Experiments and field data // *International Journal of Earth Sciences* – 2008. – V. 97 (2). – P. 365–373.
4. Cermak V., Safanda J., Bodri L. Thermal instability of the fluid column in a borehole: application to the Yaxcopoil hole (Mexico) // *International Journal of Earth Sciences*. – 2010. – V. 99 (6). – P. 1437–1451.
5. Berthold S., Bömer F. Detection of free vertical convection and double-diffusion in groundwater monitoring wells with geophysical borehole measurements // *Environmental geology* – 2008. – V. 54 (7). – P. 1547–1566.
6. Eppelbaum L.V., Kutasov I.M. Estimation of the effect of thermal convection and casing on the temperature regime of boreholes: a review // *Journal of Geophysics and Engineering*. – 2011. – V. 8 (1). – P. 1–10.
7. О природе температурных вариаций в скважине Кун-1 (о. Кунашир) / Д.Ю. Демежко, А.К. Юрков, В.И. Уткин, А.В. Климшин // *Геология и геофизика*. – 2012. – Т. 53. – № 3. – С. 406–414.
8. Экспериментальная установка для изучения свободной тепловой конвекции при индукционном нагреве эксплуатационной колонны / Р.А. Валиуллин, Р.Ф. Шарафутдинов, В.Я. Федотов, И.В. Канафин // *Вестник Башкирского университета*. – 2016. – Т. 21. – № 2. – С. 264–268.
9. Distributed thermal response tests using a heating cable and fiber optic temperature sensing / M. Vélez Márquez, J. Raymond, D. Blessent, M. Philippe, N. Simon, O. Bour, L. Lamarche // *Energies* – 2018. – V. 11 (11). – P. 1–24.
10. Improved characterization of groundwater flow in heterogeneous aquifers using granular polyacrylamide (PAM) gel as temporary grout / M.V. Klepikova, C. Roques, S. Loew, J. Selker // *Water Resources Research*. – 2018. – V. 54 (2). – P. 1410–1419.
11. Diment W.H. Thermal regime of a large diameter borehole: instability of the water column and comparison of air- and water-filled conditions // *Geophysics*. – 1967. – V. 32. – P. 720–726.
12. Sammel E.A. Convective flow and its effect on temperature logging in small-diameter wells // *Geophysics*. – 1968. – V. 33 (6). – P. 1004–1012.
13. Diment W.H., Urban Th.C. A simple method for detecting anomalous fluid motions in boreholes from continuous temperature logs // *GRC Trans.* – 1983. – V. 7. – P. 485–490.
14. Миндубаев М.Г., Демежко Д.Ю. Свободная тепловая конвекция в буровых скважинах: численное моделирование и экспериментальные данные // *Мониторинг. Наука и технологии*. – 2012. – № 4 (13). – С. 12–18.
15. Хорошев А.С. Численное исследование свободно-конвективных течений в протяжённых вертикальных цилиндрических областях при постоянном вертикальном градиенте температуры на боковой поверхности // *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета*. – 2012. – № 5–1 (36). – С. 46–48.
16. Демежко Д.Ю., Миндубаев М.Г., Хацкевич Б.Д. Температурные эффекты свободной тепловой конвекции в буровых скважинах // *Геология и геофизика*. – 2017. – Т. 58. – № 10. – С. 1602–1610.
17. Хорошев А.С., Шахов В.Г. Интенсивность конвекции жидкостей с разным числом Прандтля в вертикальном цилиндре большого удлинения // *Математическая физика и компьютерное моделирование*. – 2018. – Т. 21. – № 1. – С. 70–79.
18. Демежко Д.Ю., Хацкевич Б.Д., Миндубаев М.Г. Исследование свободной тепловой конвекции в вертикальном водонаполненном цилиндре методом инфракрасной термографии // *Геология и геофизика*. – 2019. – Т. 60. – № 7. – С. 1028–1035.
19. Long-term temperatures measurements at some onland and sub-seafloor boreholes / M. Kinoshita, K. Sayanagi, T. Kasaya, E. Araki, H. Ito // *JAMSTEC Report of Research and Development*. – 2009. – P. 89–102.
20. The International Ocean Discovery Program (IODP). URL: https://mlp.ideo.columbia.edu/logdb/scientific_ocean_drilling/resuIt/ (дата обращения 15.08.2020).
21. Cuffey K.M., Clow G.D. Temperature profile of the West Antarctic ice sheet divide deep borehole // *U.S. Antarctic Program (USAP) Data Center*. – 2014. URL: <http://www.usap-dc.org/view/dataset/609550> (дата обращения 15.01.2020).
22. Clow G.D., Saltus R.W., Waddington E.D. A new high-precision borehole-temperature logging system used at GISP2, Greenland, and Taylor Dome, Antarctica // *Journal of Glaciology*. – 1996. – V. 42 (142). – P. 576–584.
23. Гершуни Г.Э., Жуховицкий Г.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. – М.: Наука, 1972. – 393 с.
24. Способ температурного мониторинга в водонаполненных скважинах: пат. Рос. Федерация, № 26781746, заявл. 12.03.2018, опубл. 23.01.2019, Бюл. № 3. – 8 с.

Поступила 17.06.2020 г.

Информация об авторах

Демежко Д.Ю., доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории геодинимики, Институт геофизики УрО РАН.

Хацкевич Б.Д., младший научный сотрудник лаборатории геодинимики, Институт геофизики УрО РАН.

Миндубаев М.Г., кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории геодинимики, Институт геофизики УрО РАН.

UDC 550.360; 550.832.6

EXPERIMENTAL ESTIMATION OF TEMPERATURE NOISE CAUSED BY FREE THERMAL CONVECTION IN WATER-FILLED BOREHOLES

Dmitry Yu. Demezhko¹,
ddem54@inbox.ru

Bogdan D. Khatskevich¹,
disaybl@yandex.ru

Mansur G. Mindubaev¹,
mansur_mg@mail.ru

¹ Institute of Geophysics of the Urals Branch of the Russian Academy of Sciences,
100, Amundsen street, Yekaterinburg, 620016, Russia.

The relevance of the research. Temperature measurements in boreholes are used for solving a wide range of exploration, geophysical, environmental, hydrogeological, and geodynamic problems. The development of new temperature sensors and registration systems significantly expands the capabilities of borehole thermometry. This raises the requirements for measurement accuracy. However, these requirements often cannot be satisfied in real borehole conditions due to the influence of temperature noise caused by free thermal convection of the fluid. For effective planning of equipment and methods of temperature measurements in boreholes, it is necessary to evaluate the amplitude of temperature noise.

The main aim of the research is to develop mathematical models for estimating the level of temperature noise caused by free thermal convection.

Methods: statistical analysis of temperature records obtained from laboratory experiments, temperature logging and temperature monitoring in boreholes.

Results. The optimal parameter for estimating temperature noise is the standard deviation of temperature fluctuations. Models of varying complexity have been developed that make it possible to estimate the amplitude of convective noise depending on the geothermal gradient, the internal radius of the borehole, and the Rayleigh number. The proposed models allow choosing the equipment and methods of temperature logging and temperature monitoring in boreholes, depending on the ratio of useful signal/temperature noise.

Key words:

Borehole, temperature logging, temperature monitoring, free thermal convection, temperature noise.

The research was supported by the RFBR, project no. 19-05-00050-a (field research in boreholes, collection and analysis of temperature logging and monitoring data) and state funded topic of R&D no. 0394-2019-0002 (investigations on the laboratory unit for modeling free thermal convection).

References

- Pfister M., Rybach L. High-resolution digital temperature logging in areas with significant convective heat transfer. *Geothermics*, 1995, vol. 24, pp. 99–100.
- Wisian K.W., Blackwell D.D., Bellani S., Henfling J.A., Norman R.A., Lysne P.C., Forster A., Schrotter J. Field comparison of conventional and new temperature logging systems. *Geothermics*, 1998, vol. 27, pp. 131–141.
- Cermak V., Safanda J., Bodri L. Precise temperature monitoring in boreholes: Evidence for oscillatory convection? P. I. Experiments and field data. *International Journal of Earth Sciences*, 2008, vol. 97 (2), pp. 365–373.
- Cermak V., Safanda J., Bodri L. Thermal instability of the fluid column in a borehole: application to the Yaxcopoil hole (Mexico). *International Journal of Earth Sciences*, 2010, vol. 99 (6), pp. 1437–1451.
- Berthold S., Börner F. Detection of free vertical convection and double-diffusion in groundwater monitoring wells with geophysical borehole measurements. *Environmental geology*, 2008, vol. 54 (7), pp. 1547–1566.
- Eppelbaum L.V., Kutasov I.M. Estimation of the effect of thermal convection and casing on the temperature regime of boreholes: a review. *Journal of Geophysics and Engineering*, 2011, vol. 8 (1), pp. 1–10.
- Demezhko D.Yu., Yurkov A.K., Utkin V.I., Klimshin A.V. On the nature of temperature variations in borehole kun-1 (Kunashir Island). *Russian Geology and Geophysics*, 2012, vol. 53 (3), pp. 313–319.
- Valiullin R.A., Sharafutdinov R.F., Fedotov V., Kanafin I.V. Experimental device for studying free heat convection during induction heating of the casing. *Vestnik Bashkirskogo Universiteta*, 2016, vol. 21 (2), pp. 264–268. In Rus.
- Vélez Márquez M., Raymond J., Blessent D., Philippe M., Simon N., Bour O., Lamarche L. Distributed thermal response tests using a heating cable and fiber optic temperature sensing. *Energies*, 2018, vol. 11 (11), pp. 1–24.
- Klepikova M.V., Roques C., Loew S., Selker J. Improved characterization of groundwater flow in heterogeneous aquifers using granular polyacrylamide (PAM) gel as temporary grout. *Water Resources Research*, 2018, vol. 54 (2), pp. 1410–1419.
- Diment W.H. Thermal regime of a large diameter borehole: instability of the water column and comparison of air- and water-filled conditions. *Geophysics*, 1967, vol. 32, pp. 720–726.
- Sammel E.A. Convective flow and its effect on temperature logging in small-diameter wells. *Geophysics*, 1968, vol. 33 (6), pp. 1004–1012.
- Diment W.H., Urban Th.C. A simple method for detecting anomalous fluid motions in boreholes from continuous temperature logs. *GRC Trans.*, 1983, vol. 7, pp. 485–490.
- Mindubaev M.G., Demezhko D.Yu. Free thermal convection in boreholes: numerical modeling and experimental data. *Monitoring. Science and Technologies («MST»)*, 2012, vol. 4 (13), pp. 12–18. In Rus.
- Khoroshev A.S. Numerical study of free convective flows in extended vertical cylindrical areas under a constant vertical temperature gradient on the side surface. *VESTNIK of Samara University. Aerospace and Mechanical Engineering*, 2012, vol. 5-1 (36), pp. 46–48. In Rus.

16. Demezhko D.Yu., Mindubaev M.G., Khatskevich B.D. Thermal effects of natural convection in boreholes. *Russian Geology and Geophysics*, 2017, vol. 58 (10), pp. 1270–1276.
17. Khoroshev A.S., Shakhov V.G. The intensity of convection of fluids with different Prandtl number in a vertical cylinder of large aspect ratio. *Mathematical Physics and Computer Modeling*, 2018, vol. 21 (1), pp. 70–79. In Rus.
18. Demezhko D.Yu., Khatskevich B.D., Mindubaev M.G. Natural Thermal Convection in a Vertical Water-Filled Cylinder: Infrared Thermography Investigation. *Russian Geology and Geophysics*, 2019, vol. 60(7), pp. 813–818.
19. Kinoshita M., Sayanagi K., Kasaya T., Araki E., Ito H. Long-term temperatures measurements at some onland and sub-seafloor boreholes. *JAMSTEC Report of Research and Development*, 2009, pp. 89–102.
20. *The International Ocean Discovery Program (IODP)*. Available at: <https://www.iodp.org>; http://mlp.ldeo.columbia.edu/logdb/scientific_ocean_drilling/result/ (accessed 15 August 2020).
21. Cuffey K.M., Clow G.D. *Temperature profile of the West Antarctic ice sheet divide deep borehole. U.S. Antarctic Program (USAP) Data Center, 2014*. Available at: <http://www.usap-dc.org/view/dataset/609550> (accessed 15 January 2020).
22. Clow G.D., Saltus R.W., Waddington E.D. A new high-precision borehole-temperature logging system used at GISP2, Greenland, and Taylor Dome, Antarctica. *Journal of Glaciology*, 1996, vol. 42 (142), pp. 576–584.
23. Gershuni G., Zhukhovitskii E. *Convective stability of incompressible fluids*. Jerusalem, Keter Publ. House, 1976. 336 p.
24. Khatskevich B.D., Demezhko D.Yu., Mindubaev M.G. *Sposob temperaturnogo monitoring v vodonapolnennykh skvazhinakh* [The way to temperature monitoring in water filled boreholes. Patent RF, no. 2678174, 2019.

Received: 17 June 2020.

Information about the authors

Dmitry Yu. Demezhko, Dr. Sc., chief research scientist, Institute of Geophysics of the Urals Branch of the Russian Academy of Sciences.

Bogdan D. Khatskevich, junior research scientist, Institute of Geophysics of the Urals Branch of the Russian Academy of Sciences.

Mansur G. Mindubaev, Cand. Sc., senior research scientist, Institute of Geophysics of the Urals Branch of the Russian Academy of Sciences.

УДК 621.311

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ АКТИВНОГО ПОТРЕБИТЕЛЯ НА ПАРАЛЛЕЛЬНУЮ РАБОТУ С СИСТЕМОЙ ЭЛЕКТРОСНАБЖЕНИЯ НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ

Косарев Борис Андреевич¹,
BorisK_88@mail.ru

Федоров Владимир Кузьмич¹,
el.tech.omgtu@gmail.com

Хамитов Рустам Нуриманович^{1,2},
apple_27@list.ru

¹ Омский государственный технический университет,
Россия, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11.

² Тюменский индустриальный университет,
Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38.

Актуальность. В районах добычи нефти и газа в связи с интенсивным развитием распределенной энергетики можно прогнозировать появление активных потребителей, использующих работающие на попутном нефтяном газе газотурбинные установки. При этом представляется недостаточно изученным вопрос переходных процессов, возникающих при подключении активного потребителя к системе электроснабжения нефтегазодобывающего предприятия. При сильных возмущениях режима при условии наличия нелинейных элементов переходные процессы могут завершиться устойчивыми хаотическими колебаниями – аварийным режимом работы электросистемы. Таким образом, существует необходимость изучения подключения активного потребителя к централизованным системам электроснабжения в районах добычи нефти и газа.

Цель: рассмотрение переходных процессов, возникающих при включении электрических систем активного потребителя и нефтегазодобывающего предприятия на параллельную работу.

Объекты: электрические системы активного потребителя и нефтегазодобывающего предприятия.

Методы. Переходные процессы в электрических системах активного потребителя и нефтегазодобывающего предприятия исследуются путем компьютерного моделирования в программном пакете Simscape Power Systems (Matlab). В компьютерной модели при построении структурных схем электросистем, выборе мощности элементов и уровня напряжений использованы основы электроснабжения промышленных предприятий. Расчет значений параметров элементов электросистем выполнен на основе теории электрических машин и теоретических основ электротехники.

Результаты моделирования показывают при включении методом точной синхронизации генератора активного потребителя на параллельную работу с внешней системой нормальный переходный режим длительностью 4 секунды. При несинхронном включении генератора в электросистеме возникают устойчивые хаотические колебания. На хаотические колебания указывает аperiodический характер изменения во времени значений частоты, напряжения и мощности, а также нестранный хаотический аттрактор напряжения с положительным показателем Ляпунова 0,44. При хаотическом режиме работы на шинах промышленной подстанции диапазон изменений значений активной мощности составляет 18 кВт, частоты – 1,5 Гц, напряжения – 400 В.

Ключевые слова:

Распределенная генерация, активный потребитель, хаотические колебания, странный нехаотический аттрактор, показатель Ляпунова, компьютерное моделирование.

Введение

В настоящее время одним из перспективных направлений развития российской и мировой энергетики является создание систем электроснабжения с распределенной генерацией [1, 2]. Распределенная генерация (РГ) – это производство электроэнергии в непосредственной близости от потребителя, что позволяет минимизировать потери при передаче электроэнергии и эффективно использовать доступные энергоресурсы, в том числе возобновляемые источники энергии [3–5]. При этом возникает понятие «prosumer», или активный потребитель. Активный потребитель – это потребитель, который может производить электроэнергию для собственных нужд и направлять избыток мощности во внешнюю сеть. Взаимодействие активного потребителя и внешней электросистемы является сложным процессом,

управлять которым эффективно при помощи виртуальных подстанций или «умной сети» (smart grid) [6, 7]. Основой «умной сети» являются алгоритмы управления, которые в настоящее время интенсивно исследуются и совершенствуются [8, 9].

Так как в алгоритмах управления не рассматривается возможность возникновения устойчивых хаотических колебаний, вопрос взаимодействия активного потребителя и внешней электросистемы представляется проработанным недостаточно [10–14].

Хаотические колебания в системе электроснабжения представляют собой непредсказуемые изменения значений мощности, частоты и напряжения и являются аварийным режимом работы [15]. Одной из основных причин возникновения хаотического режима работы является наличие в электросистеме нелинейных элементов, которые при появлении сильного возму-

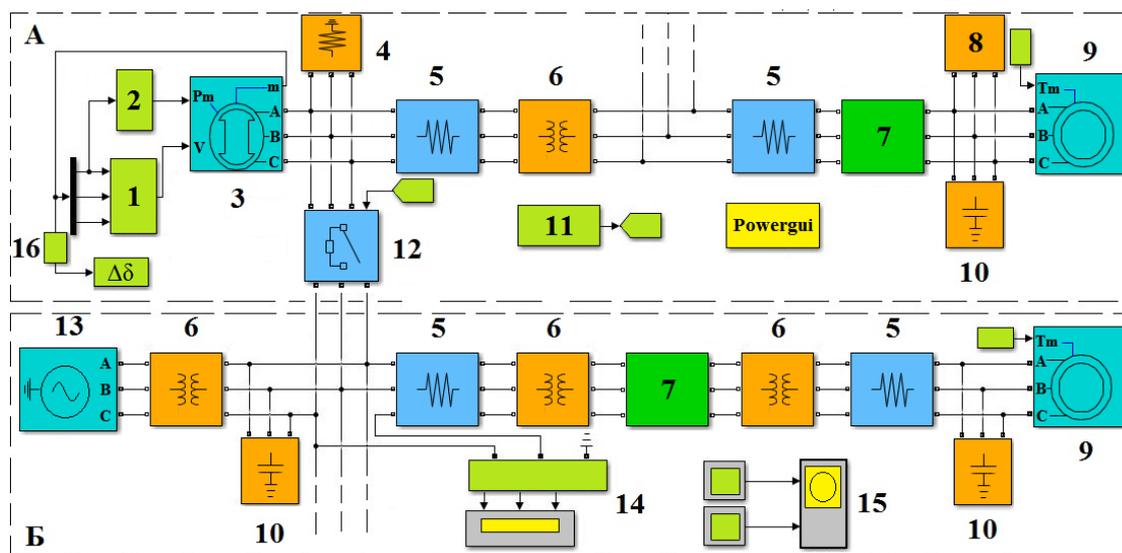


Рис. 2. Структурная схема *s*-модели: А – электросистема активного потребителя; Б – электросистема нефтегазодобывающего предприятия; 1 – автоматический регулятор возбуждения (тиристорная система возбуждения); 2 – автоматический регулятор частоты вращения; 3 – синхронный генератор; 4 – активная нагрузка; 5 – линия электропередачи; 6 – силовой трансформатор; 7 – преобразователь частоты; 8 – активно-реактивная нагрузка; 9 – асинхронный двигатель; 10 – компенсирующее устройство; 11 – блок точной синхронизации; 12 – управляемый выключатель; 13 – внешняя электросистема; 14 – осциллограф; 15 – двухкоординатный графопостроитель; 16 – блок измерения переменных состояния электрической машины

Fig. 2. Block scheme of *s*-model: А – electrical system of a prosumer; Б – electrical system of an oil and gas production enterprise; 1 – automatic excitation regulator (thyristor excitation system); 2 – turbine main governor; 3 – synchronous generator; 4 – resistive load; 5 – transmission line; 6 – power transformer; 7 – frequency converter; 8 – active-capacitive load; 9 – asynchronous machine; 10 – condenser bank; 11 – block of precision synchronization; 12 – controlled breaker; 13 – outside system; 14 – scope; 15 – XY coordinate plotter; 16 – block of machine demux measurement

Рассмотрим основные элементы электросистем нефтегазоперерабатывающего предприятия и активного потребителя в виде стандартных блоков MatLab с указанием значений параметров.

Внешняя электросистема ЭС введена в модель при помощи блока «Three-Phase Source» и имеет следующие параметры: линейное напряжение $V_{rms}=35 \cdot 10^3$ В, начальный сдвиг фазы А 0° , частота $f_n=50$ Гц, режим нейтрали Y_g , мощность трехфазного короткого замыкания 10^{13} ВА, базисное напряжение $V_{Ph-Ph}=35 \cdot 10^3$ В, отношение реактивного и активного сопротивлений $X/R=7$ [19].

Нагрузка отходящей линии представлена асинхронными двигателями (АД) блочной кустовой и дожимной насосных станций (БКНС и ДНС), штанговой скважинной насосной установки (ШСНУ) и установки электроприводного центробежного насоса (УЭЦН). Параметры АД, используемые при моделировании, рассчитаны согласно [20, 21] в программном пакете MathCAD (табл. 1).

С целью увеличения коэффициента мощности АД в модели используются индивидуальные и централизованные установки поперечной емкостной компенсации (УПЕК) 1–3. Расчет величины реактивной мощности УПЕК выполнен исходя из значений действующих (0,79–0,87) и заданных коэффициентов мощности (0,9–0,95) согласно [22]. Так как в среднем длина кабеля погружного электродвигателя составляет 2–3 км и в отходящей линии используется радиальная схема питающей сети, для увеличения уровня

напряжения на клеммах центробежного насоса применена установка внутрискважинной компенсации реактивной мощности УПЕК 4 [23]. Мощности УПЕК модели отходящей линии приведены в табл. 2.

Большинство асинхронных двигателей отходящей линии подключено к шинам промышленной подстанции Т1 через понижающие трансформаторы Т3 6/0,4 и Т4 6/0,4. Для управления погружным двигателем УЭЦН используется низковольтный частотный преобразователь (НПЧ), представленный в модели блоками Universal Bridge и PWM Generator. Поэтому наземное электрооборудование УЭЦН включает понижающий трансформатор Т4 6/0,4 и повышающий трансформатор Т5 0,4/2. Используемые при моделировании параметры силовых трансформаторов рассчитаны согласно [24, 25] в программном пакете MathCAD (табл. 3).

Питающая и распределительные сети отходящей линии выполнены воздушными и кабельными линиями электропередач (ЛЭП). Так как уровень напряжения не превышает 6 кВ, кабельные линии в модели представлены в виде активного сопротивления, воздушные – в виде активно-индуктивного сопротивления [26]. Марка, длина используемых при расчете проводов и кабелей, параметры схем замещения при моделировании приведены в табл. 4.

Электросистема активного потребителя состоит из неявнополюсного синхронного генератора СГ (газотурбинная электростанция ГТЭС-2,5), понижающего трансформатора Т2 и нагрузки (рис. 1).

Таблица 1. Значения параметров асинхронного двигателя для блока Asynchronous Machine SI Units

Table 1. Asynchronous motor parameter values of the block Asynchronous Machine SI Units

Параметр Parameter	Ед. изм. Units	Значение/ Value			
		БКНС ¹ BKNS	ДНС, ШНСУ ² DNS, SHSNU	УЭЦН ³ UETSU	
Номинальная полная мощность Nominal power	P _n	ВА VA	460000	36000	125000
Номинальное линейное напряжение Nominal line-to-line voltage	V _n	В V	6000	380	1950
Номинальная частота Nominal frequency	f _n	Гц Hz	50	50	50
Активное сопротивление статора Stator resistance	R _s	Ом Ω	1,95	0,21	2,47
Индуктивность рассеяния статора Stator leakage inductance	L _l	Гн H	0,01	0,00045	0,0034
Активное сопротивление ротора Rotor resistance	R _r	Ом Ω	0,83	0,09	1,17
Индуктивность рассеяния ротора Rotor leakage inductance	L _l	Гн H	0,01	0,00045	0,0034
Индуктивность цепи намагничивания Magnetizing inductance	L _m	Гн H	0,47	0,03	0,18
Момент инерции ротора Rotor inertia coefficient	J	кг·м ² kg·m ²	10	0,3	0,88
Коэффициент трения ротора Rotor friction coefficient	F	Н·м·с N·m·s	0,06	0,03	0,04
Число пар полюсов Number of pole pairs	p	–	2	2	1

Здесь: 1 – ВАО4-450; 2 – ВАО2-72-2; 3 – ПЭД90-123.
 Where: 1 – VAO4-450; 2 – VAO2-72-2; 3 – PED90-123.

Таблица 2. Значения параметров конденсаторной установки для блока Three-Phase Series RLC Load

Table 2. Condenser bank parameter values of the block Three-Phase Series RLC Load

Порядковый номер УПЕК Serial number of UPEK	1	2	3	4
	Подстанция Substation	БКНС BKNS	ДНС, ШНСУ DNS, SHSNU	УЭЦН UETSU
Коррекция cosφ Power-factor correction	0,87→0,95	0,86→0,9	0,79→0,9	0,84→0,9
Мощность КУ, кВАр Power of KU, kVAR	150	50	10	15

Таблица 4. Значения параметров линии электропередач для блока Three-Phase Series RLC Branch

Table 4. Transmission line parameter values of the block Three-Phase Series RLC Branch

Активный потребитель Prosumer	БКНС BKNS	ДНС, ШНСУ DNS, SHSNU		УЭЦН UETSU	
	ВЛ 6 кВ VL 6 kV	ВЛ 6 кВ VL 6 kV	ВЛ 6 кВ VL 6 kV	ВЛ 0,4 кВ VL 0,4 kV	ВЛ 6 кВ VL 6 kV
СИП-3 1×35 SIP-3 1×35 r ₀ =0,868 x ₀ =0,37 L=1	СИП-3 1×16 SIP-3 1×16 r ₀ =1,91 x ₀ =0,39 L=0,5	СИП-3 1×16 SIP-3 1×16 r ₀ =1,91 x ₀ =0,39 L=1	СИП-2 3×16 SIP-2 3×16 r ₀ =1,91 x ₀ =0,39 L=1,5	СИП-3 1×16 SIP-3 1×16 r ₀ =1,91 x ₀ =0,39 L=2	КПБП 3×16 КРВР 3×16 r ₀ =1,15 x ₀ =0,41 L=3

Здесь: ВЛ – воздушная ЛЭП, КЛ – кабельная ЛЭП, r₀ и x₀ – удельное активное и реактивное сопротивления ЛЭП (Ом/км), L – длина ЛЭП (км).
 Where: VL – overhead LEP, KL – underground LEP, r₀ and x₀ – LEP resistance and reactance per unit length (Ω/km), L – length of LEP (km).

Таблица 3. Значения параметров трансформатора для блока Three-Phase Transformer

Table 3. Transformer parameter values of the block Three-Phase Transformer

Параметр Parameter	Ед. изм. Units	Значение Value				
		T1 (TMN-630) T1 (TMPN-630)	T3 (TMG-40) T3 (TMP-40)	T4 (TM-160) T4 (TM-160)	T5 (TMNH-100) T5 (TMPN-100)	
Номинальная полная мощность Nominal power	P _n	кВА kVA	630	40	160	100
Номинальная частота Nominal frequency	f _n	Гц Hz	50	50	50	50
Напряжение первичной обмотки Winding 1 voltage	V ₁	кВ kV	35	6	6	0,4
Напряжение вторичной обмотки Winding 2 voltage	V ₂	кВ	6	0,4	0,4	2
Активное сопротивление первичной и вторичной обмоток Winding 1, 2 resistance	R ₁ , R ₂	о.е. pu	0,006	0,012	0,008	0,01
Индуктивное сопротивление первичной и вторичной обмоток Winding 1, 2 inductance	L ₁ , L ₂	о.е. pu	0,029	0,019	0,02	0,026
Активное сопротивление ветви намагничивания Magnetizing resistance	R _m	о.е. pu	11,27	2,6	7,79	14,79
Индуктивное сопротивление ветви намагничивания Magnetizing inductance	L _m	о.е. pu	76,09	19,83	52,05	69,88

Неявнополюсный синхронный генератор представлен в модели блоком Simplified Synchronous Machine SI Units [27]: номинальная полная мощность P_n=2,5·10⁶ ВА, номинальное напряжение U_n=6300 В, номинальная частота f_n=50 Гц, маховый момент ротора J=680 кг·м², число пар полюсов p=1, активное сопротивление и индуктивность обмотки статора соответственно R=0,04 Ом и L=0,022 Гн. При помощи блока Three-Phase Series RLC Load имитируется отбор мощности на собственные нужды генератора: активная мощность P_n=40 кВт, номинальное напряжение U_n=6300 В, частота f_n=50 Гц.

Структурные схемы автоматических регуляторов напряжения и частоты вращения синхронного генератора (АРВ и АРЧВ), значения коэффициентов усиления и постоянных времени выбраны согласно данным работы [28]. АРЧВ выполнен на основе пропорционально-интегрально-дифференциального звена. АРВ представлен тиристорной системой возбуждения. Для оценки значений механической мощности турбины P_m и напряжения на обмотке возбуждения V_f (0,75 о.е. и 1,31 о.е. соответственно) использована функция блока Powergui Machine Initialisation.

Понижающий трансформатор Т2 представлен в модели блоком Three-Phase Transformer со следующими параметрами: $P_n=1000$ кВА, $f_n=50$ Гц, $V_1=6$ кВ, $V_2=0,4$ кВ, $R_1=R_2=0,006$ о.е., $L_1=L_2=0,022$ о.е., $R_m=200$ о.е., $L_m=267$ о.е.

Двигательная нагрузка составляет 60 % от общей нагрузки активного потребителя и представлена в модели асинхронными двигателями ВАО2-72-2 (табл. 1) суммарной мощностью 600 кВт. Для повышения коэффициента мощности двигателей использована индивидуальная компенсация реактивной мощности (табл. 2). Статическая часть нагрузки задана комплексным сопротивлением.

Моделирование подключения активного потребителя к системе электроснабжения нефтегазодобывающего предприятия

При моделировании подключения активного потребителя к системе электроснабжения отходящей линии используется метод точной синхронизации. Метод точной синхронизации подразумевает соответствие в момент включения частот, амплитуды и фаз

напряжений генератора и внешней сети [29]. При моделировании в MatLab точная синхронизация реализуется управляемым трехфазным выключателем Three-Phase Circuit Breaker. Условия точной синхронизации выполняются в модели при помощи логических операторов Relational Operator, позволяющих сравнивать значения амплитуды, частоты и фазы напряжений генератора и электросистемы отходящей линии. Для соответствия моделируемого процесса синхронизации существующим автоматическим системам включения турбогенераторов на параллельную работу с сетью логические операторы модели допускают следующие погрешности [30]: различие амплитуд напряжений сети и генератора не более 1 %; различие фаз напряжений сети и генератора не более 10 %; различие частот сети и генератора не более 0,1 %.

Как показано на рис. 3, при включении газотурбинной установки активного потребителя на параллельную работу с использованием метода точной синхронизации возникает незначительное возмущение длительностью 4 с в пределах флуктуаций параметров электросистемы при нормальном переходном режиме [31]. Возникновение переходного процесса вызвано введенными в компьютерную модель погрешностями условий синхронизации, нарушением баланса генерируемой и потребляемой мощностей.

Аварийный режим, возникающий при несинхронном подключении генератора активного потребителя к электросистеме отходящей линии, демонстрирует устойчивые хаотические колебания [32] (рис. 4).

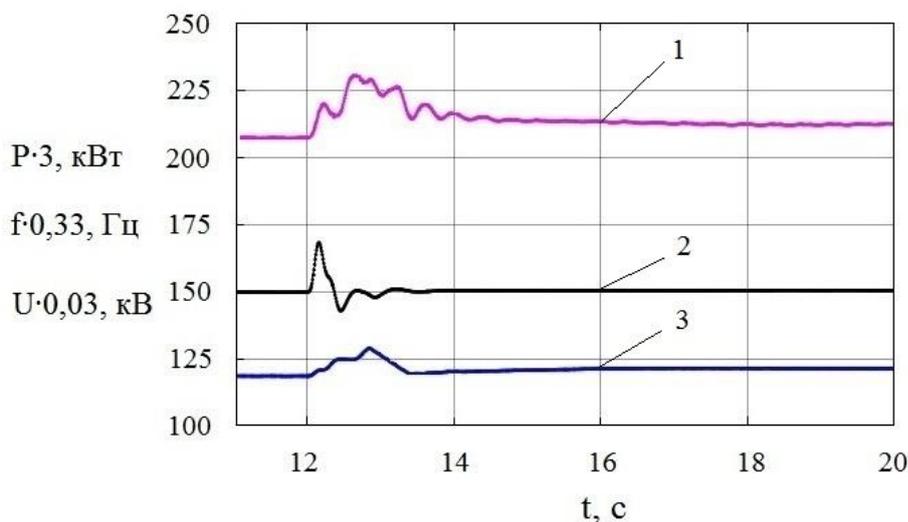


Рис. 3. Нормальный переходный режим в электросистеме (промышленная подстанция Т1 со стороны низкого напряжения): 1 – активная мощность, 2 – частота, 3 – фазное напряжение

Fig. 3. Normal transitional mode in the electrical system (field substation T1 from low voltage level): 1 – active power; 2 – frequency; 3 – line to ground voltage

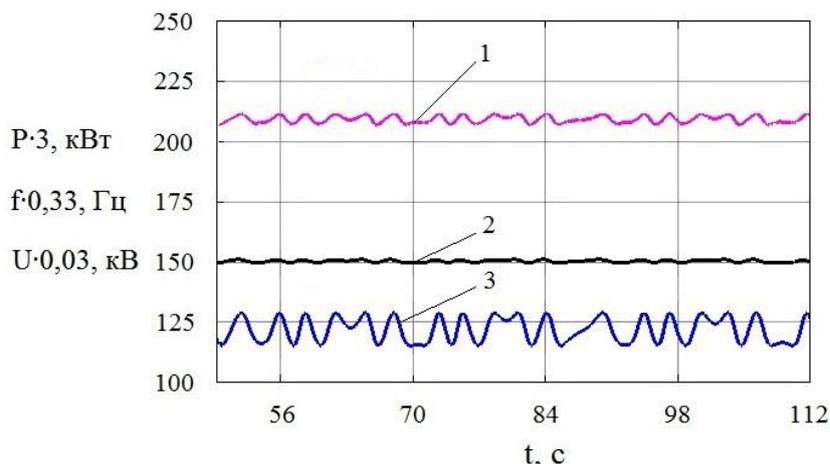


Рис. 4. Переходный режим с возникновением устойчивых хаотических колебаний (промышленная подстанция Т1 со стороны низкого напряжения): 1 – активная мощность, 2 – частота, 3 – фазное напряжение

Fig. 4. Transitional mode in the electrical system of outgoing line (field substation T1 from low voltage level): 1 – active power; 2 – frequency; 3 – line to ground voltage

Как видно из рисунка, при хаотическом режиме работы на шинах промышленной подстанции диапазон изменений значений активной мощности составляет 18 кВт, частоты – 1,5 Гц, напряжения – 400 В.

Согласно [33] в точке общего присоединения к электрической сети нормально допустимое значение установившегося отклонения напряжения δU_y составляет $\pm 5\%$, предельно допустимое отклонение частоты Δf составляет $\pm 0,4$ Гц, к пульсациям мощности требования не предъявляются. Исходя из результатов компьютерного моделирования $\delta U_y = \pm 6,7\%$, $\Delta f = \pm 1,5$ Гц. Таким образом, при хаотических колебаниях на шинах промышленной подстанции установившееся отклонение напряжения превышает нормально допустимое значение на 1,7 %, а отклонение частоты превышает предельно допустимое значение на 1,1 Гц.

Следует отметить требования к качеству электроэнергии питающей сети со стороны основного электроприемника нефтегазодобывающего предприятия – асинхронного двигателя. Согласно [34] нормирую-

щий уровень помехоустойчивости асинхронного двигателя на отклонение напряжения δU_y лежит в диапазоне от -5% до $+10\%$. Результаты моделирования показывают возможность выхода δU_y за нижнюю границу диапазона. Пониженный уровень напряжения питания асинхронного двигателя вызывает увеличение потерь в «меди» и способствует его перегреву. Также снижение напряжения питания может привести к потере двигателем устойчивости и «прокидыванию». Пульсациям сетевого напряжения и частоты соответствуют колебания вращающего момента асинхронного двигателя. Нестабильность вращающего момента может явиться причиной застопоривания механических систем оборудования нефтегазодобывающего предприятия и способствует их повышенному износу.

Фазовый портрет изменения напряжения на шинах промышленной подстанции Т1 (рис. 5) соответствует нестранному хаотическому аттрактору.

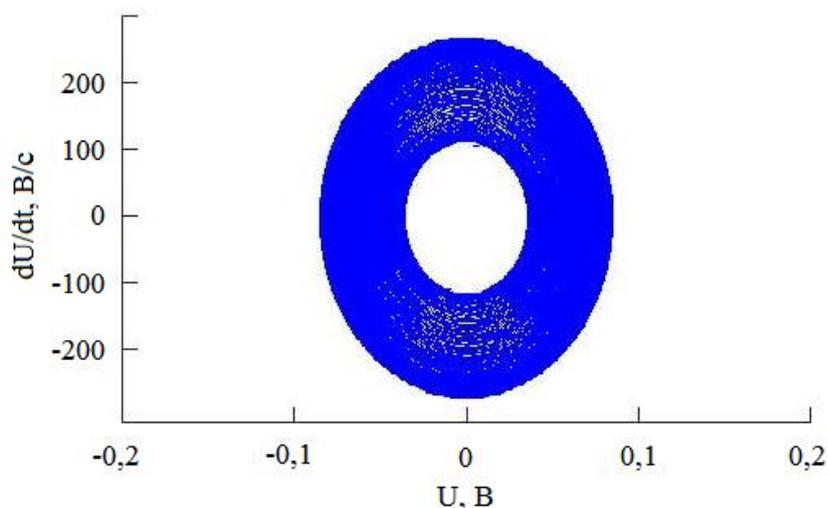


Рис. 5. Фазовый портрет напряжения на шинах промышленной подстанции Т1 со стороны низкого напряжения

Fig. 5. Phase portrait of the field substation T1 bus voltage from low voltage level

Для аварийного режима работы выполнен расчет старшего показателя Ляпунова λ по следующей формуле [35, 36]:

$$\lambda = \frac{1}{N\Delta T} \cdot \sum_{k=1}^N \ln \left| \Delta \delta^{-k\Delta T} \right|,$$

где N – число точек измерения; ΔT – шаг дискретизации; $\Delta \delta$ – отклонение угла ротора генератора активного потребителя.

В существующих электросистемах для реализации расчета старшего показателя Ляпунова целесообразно использовать систему синхронизированных векторных измерений WAMS. Данная система позволяет измерять величину угла на генераторах в режиме реального времени. Типичным режимом функционирования WAMS является импульсный режим: интервал измерения 1 с, период квантования 1 мс. В этой связи приняты следующие значения параметров для расчета показателя Ляпунова: $\Delta T=1$ мс, $N=10^3$. В модели отклонение угла ротора генератора $\Delta \delta$ вычисляется при помощи блока Machines Measurement Demux (рис. 2). Блок to Workspace с форматом сохранения данных Time Series (рис. 2) формирует матрицу значений $\Delta \delta$. На основе матрицы значений $\Delta \delta$ ($\Delta \delta.data$ и $\Delta \delta.time$) в командном окне MatLab по указанной выше формуле вычисляется старший показатель Ляпунова. В результате расчета получено значение старшего показателя Ляпунова 0,44. Наличие положительного показателя Ляпунова подтверждает хаотический характер колебаний напряжения, мощности и частоты в электросистеме.

Результаты моделирования коррелируют с исследованиями [37], согласно которым на шинах трансформаторной подстанции в течение не менее 8 минут наблюдались хаотические колебания напряжения. Исходя из осциллограмм фазных напряжений, откло-

нение от номинального значения частоты составляет 1–2 Гц, амплитуды – 50–59 %.

Заключение

Рассмотрено включение активного потребителя на параллельную работу с системой электроснабжения нефтегазодобывающего предприятия.

Для моделирования переходных процессов разработана компьютерная модель электросистем основного оборудования отходящей линии для предварительной подготовки нефти и активного потребителя.

Использование метода точной синхронизации при подключении генератора активного потребителя к электросистеме отходящей линии вызывает нормальный переходный режим с длительностью возмущения 4 с.

При несинхронном включении генератора активного потребителя на параллельную работу с системой электроснабжения отходящей линии характер изменения параметров электросистемы демонстрирует устойчивые хаотические колебания. При данном режиме работы на шинах промышленной подстанции диапазон изменений значений активной мощности составляет 18 кВт, частоты – 1,5 Гц, напряжения – 400 В. Фазовый портрет напряжения на шинах промышленной подстанции является нестранным аттрактором с положительным старшим показателем Ляпунова 0,44, что подтверждает возникновение хаотического режима работы.

Условием возникновения хаотического режима работы является присутствие в электросистеме нелинейных элементов, таких как газотурбинная установка активного потребителя и мощные преобразователи частоты электропривода насосов, а импульсом для развития хаоса служит несинхронное включение генератора активного потребителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукутин Б.В., Муравлев И.О., Плотников И.А. Системы электроснабжения с ветровыми и солнечными электростанциями. – Томск: Томский политехнический университет, 2015. – 120 с.
2. Sawle Y., Gupta S.C., Bohre A.K. Review of hybrid renewable energy systems with comparative analysis of off-grid hybrid system // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – V. 81. – Iss. 2. – P. 2217–2235.
3. Micro cogeneration: towards decentralized energy systems / M. Pehnt, M. Cames, C. Fischer, B. Praetorius, L. Schneider, K. Schumacher, J.-P. Vob. – Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. – 346 p.
4. A hybrid renewable system based on wind and solar energy coupled with an electrical storage: dynamic simulation and economic assessment / A. Buonomano, F. Calise, M.D. Accadia, M. Vicidomini // Energy. – 2018. – V. 155. – P. 174–189.
5. Двухконтурный накопитель энергии для гибридных энергетических систем с возобновляемыми источниками энергии / С.Г. Обухов, И.А. Плотников, Ибрагим Ахмед, В.Г. Масолов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 1. – С. 64–76.
6. Балабанов М.С., Бабошкина С.В., Хамитов Р.Н. Экологические аспекты в энергосберегающей политике на этапе создания в России интеллектуальных энергосистем с адаптивной сетью // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326. – № 11. – С. 141–152.
7. Kakran S., Chanana S. Smart operations of smart grids integrated with distributed generation: a review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – V. 81 (1). – P. 524–535.
8. Towards the next generation of smart grids: semantic and holonic multi-agent management of distributed energy resources / S. Howell, Y. Rezgui, J.-L. Hippolyte, B. Jayan, H. Li // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – V. 77. – P. 193–214.
9. Dehkordi N.M., Sadati N., Hamzeh M. Fully distributed cooperative secondary frequency and voltage control of islanded microgrids // IEEE Transactions on Energy Conversion. – 2017. – V. 32. – Iss. 2. – P. 675–685.
10. Raju L., Milton R.S., Mahadevan S. Multi agent systems based distributed control and automation of micro-grid using MACSimJX // 10th International Conference on Intelligent Systems and Control (ISCO). – Coimbatore, 2016. – P. 1–6.
11. Фишов А.Г., Мукатов Б.Б. Реконфигурация электрических сетей с распределенной генерацией и мультиагентным управлением // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326. – № 9. – С. 143–152.
12. Marah R., Hibaoui A.E. Algorithms for Smart Grid management // Sustainable Cities and Society. – 2018. – V. 38. – P. 627–635.
13. MAS-based distributed coordinated control and optimization in microgrid and microgrid clusters: a comprehensive overview / Y. Han, K. Zhang, H. Li, E.A.A. Coelho, J.M. Guerrero // IEEE

- Transactions on Power Electronics. – 2018. – V. 33. – Iss. 8. – P. 6488–6508.
14. Survey of multiagents systems application in Microgrids / F.Z. Harmouch, N. Krami, D. Benhaddou, N. Hmina, E. Zayer, E.H. Margoum // International Conference on Electrical and Information Technologies (ICEIT). – Tangier, 2016. – P. 270–275.
 15. Детерминированный хаос в нелинейных электрических цепях и системах / В.К. Федоров, В.К. Грунин, П.В. Рысев, Е.Ю. Свешникова. – Омск: Омский научный вестник, 2006. – 130 с.
 16. Chaos in a simple power system / H.D. Chiang, C.W. Liu, P.P. Varaiya, F.F. Wu, M.G. Lauby // IEEE Transactions on Power Systems. – 1993. – V. 8. – Iss. 4. – P. 1407–1417.
 17. Power system instability and chaos / Y. Yu, H. Jia, P. Li, J. Su // Electric power systems research. – 2003. – V. 65. – Iss. 3. – P. 187–195.
 18. Архипова О.В., Ковалев В.З., Хамитов Р.Н. Методика моделирования регионально обособленного электротехнического комплекса // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 1. – С. 173–180.
 19. Зарудная А.П., Горшков К.Е. Особенности применения пакета MATLAB/Simulink для анализа статической устойчивости синхронных генераторов в энергосистеме // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Энергетика. – 2017. – Т. 17. – № 3. – С. 43–54.
 20. Боловин Е.В., Глазырин А.С. Метод идентификации параметров погружных асинхронных электродвигателей установок электроприводных центробежных насосов для добычи нефти // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 1. – С. 123–131.
 21. Герман-Галкин С.Г., Кардонов Г.А. Электрические машины: Лабораторные работы на ПК. – СПб.: Корона принт, 2003. – 256 с.
 22. Марикин А.Н., Мирошенко А.В., Кузьмин С.В. Устройство поперечной компенсации реактивной мощности с изменяющейся индуктивностью // Известия Петербургского университета путей сообщения. – 2015. – Т. 44. – № 3. – С. 77–84.
 23. Влияние внутрискважинного компенсатора на падение напряжения в элементах электротехнического комплекса добывающей скважины / В.А. Копырин, О.В. Смирнов, А.Л. Портнягин, Р.Н. Хамитов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 9. – С. 117–124.
 24. Новаш И.В., Румянцев Ю.В. Расчет параметров модели трехфазного трансформатора из библиотеки MatLab-Simulink с учетом насыщения магнитопровода // Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. – 2015. – № 9. – С. 12–24.
 25. Косарев Б.А., Федоров В.К. Модель электротехнической системы с распределенной генерацией // Омский научный вестник. – 2019. – Т. 167. – № 5. – С. 64–71.
 26. Кабельные и воздушные линии электропередачи / Н.П. Бадалян, Г.П. Колесник, Д.П. Андрианов, Ю.С. Чебрякова. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2019. – 260 с.
 27. Моделирование неавтономного синхронного генератора в Matlab / М.М. Файзиев, Н.А. Курбанов, А.Б. Имомназаров, Б.С. Бобоназаров, А.Э. Бекишев // Вестник науки и образования. – 2017. – Т. 1. – № 5 (29). – С. 10–14.
 28. Булатов Ю.Н., Крюков А.В., Хынг Ч.З. Автоматические регуляторы для установок распределенной генерации // Системы. Методы. Технологии. – 2014. – Т. 23. – № 3. – С. 108–116.
 29. Веников В.А. Переходные электромеханические процессы в электрических системах. – М.: Высшая школа, 1985. – 536 с.
 30. Гайсаров Р.В. Режимы работы электрооборудования электрических станций и подстанций: Часть 1. Режимы работы синхронных генераторов и компенсаторов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2005. – 42 с.
 31. Илюшин П.В., Куликов А.Л. Автоматика управления нормальными и аварийными режимами энергорайонов с распределенной генерацией. – Н. Новгород: НИУ РАНХиГС, 2019. – 364 с.
 32. Vahdati P.M., Kazemi A. Bifurcations and chaos in nonlinear dynamics of power systems // 24th Iranian Conference on Electrical Engineering (ICEE). – Shiraz, 2016. – P. 1706–1711.
 33. ГОСТ 32144-2013 Электрическая энергия. Совместимость технических средств электромагнитная. Нормы качества электрической энергии в системах электроснабжения общего назначения. Межгосударственный стандарт. – М.: Стандартинформ, 2014. – 20 с.
 34. ГОСТ Р 50034-92 Совместимость технических средств электромагнитная. Двигатели асинхронные напряжением до 1000 В. Нормы и методы испытаний на устойчивость к электромагнитным помехам. – М.: Изд-во стандартов, 2004. – 8 с.
 35. Рысев П.В., Рысев Д.В., Федоров В.К., Шульга К.С., Прусс С.Ю. Идентификация и моделирование хаотических режимов в электроэнергетических системах // Динамика систем, механизмов и машин: Материалы одиннадцатой Международной IEEE научно-технической конференции. – Омск: ОмГТУ, 2017. – Т. 5. – № 3. – С. 101–107.
 36. Determining Lyapunov exponents from a time series / A. Wolf, J.B. Swift, H.L. Swinney, J.A. Vastano // Physica D: Nonlinear Phenomena. – 1985. – V. 16. – Iss. 3. – P. 285–317.
 37. Mork B.A. Understanding and dealing with ferroresonance // Minnesota Power Systems Conference. – St. Paul, 2006. – P. 1–10.

Поступила 05.08.2020 г.

Информация об авторах

Косарев Б.А., инженер кафедры электрической техники Энергетического института Омского государственного технического университета.

Федоров В.К., доктор технических наук, профессор, профессор кафедры электроснабжения промышленных предприятий Энергетического института Омского государственного технического университета.

Хамитов Р.Н., доктор технических наук, доцент, профессор кафедры электрической техники Энергетического института Омского государственного технического университета; профессор кафедры электроэнергетики Института промышленных технологий и инжиниринга Тюменского индустриального университета.

UDC 621.311

MODELING THE CONNECTION OF A PROSUMER IN PARALLEL OPERATION WITH THE POWER SUPPLY SYSTEM OF AN OIL AND GAS PRODUCTION ENTERPRISE

Boris A. Kosarev¹,
BorisK_88@mail.ru

Vladimir K. Fedorov¹,
el.tech.omgtu@gmail.com

Rustam N. Khamitov^{1,2},
apple_27@list.ru

¹ Omsk State Technical University,
11, Mira Avenue, Omsk, 644050, Russia.

² Tyumen Industrial University,
38, Volodarsky street, Tyumen, 625000, Russia.

Relevance of the research. In the areas of oil and gas production in relation to the intensive development of distributed generation, it is possible to predict the emergence of prosumers using gas turbine units running on associated petroleum gas. At the same time, the question of transient processes arising when a prosumer is connected to the power supply system of an oil and gas production enterprise seems to be little studied. As a result of the non-synchronous activation of the gas turbine installation of a prosumer, transients can turn into steady chaotic oscillations – electrical system emergency state. Thus, there is a need to study the connection of a prosumer to centralized power supply systems in oil and gas production areas.

The aim of the research is to investigate the transient processes occurring when connecting a prosumer electrical system in parallel operation with oil and gas production enterprise electrical system.

Objects: electrical systems of the oil and gas production enterprise and the prosumer.

Methods. Transient processes in electrical power systems of a prosumer and an oil and gas production enterprise are investigated by computer simulation in the software package Simscape Power Systems (Matlab). Theoretical foundations of power supply for industrial enterprises were used in developing the circuit diagrams of electrical systems and determining the power of elements and voltage levels. Theoretical foundations of electrical engineering and electrical-machine theory were used in determining the system component parameter values.

Results. The simulation results show a normal transitional mode lasting 4 s when the prosumer generator is switched on by the precision synchronization method for parallel operation with an outside system. When the generator is switched on asynchronously, the electrical system shows steady chaotic oscillations. Chaotic oscillations are indicated by the aperiodic nature of the change in time of the values of frequency, voltage, and power, as well as the non-strange chaotic attractor with a positive Lyapunov exponent of 0,44. Chaotic operating regime shows the field substation bus power range 18 kW, frequency range 1,5 Hz, voltage range 400 V.

Key words:

Dispersed generation, prosumer, chaotic oscillations, strange non-chaotic attractor, Lyapunov exponent, computer simulation.

REFERENCES

- Lukutin B.V., Muravlev I.O., Plotnikov I.A. *Sistemy elektrosnabzheniya s vetrovymi i solnechnymi electrostantsiyami* [Power supply systems with wind and solar power plants]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ., 2015. 120 p.
- Sawle Y., Gupta S.C., Bohre A.K. Review of hybrid renewable energy systems with comparative analysis of off-grid hybrid system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, vol. 81, no. 2, pp. 2217–2235.
- Pehnt M., Cames M., Fischer C., Praetorius B., Schneider L., Schumacher K., Vob J.-P. *Micro cogeneration: towards decentralized energy systems*. Heidelberg, Springer-Verlag, 2006. 346 p.
- Buonomano A., Calise F., D'accadia M.D., Vicidomini M. A hybrid renewable system based on wind and solar energy coupled with an electrical storage: dynamic simulation and economic assessment. *Energy*, 2018, vol. 155, pp. 174–189.
- Obukhov S.G., Plotnikov I.A., Ibrahim A., Masolov V.G. Dual energy storage for hybrid energy systems with renewable energy sources. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 1, pp. 64 – 76. In Rus.
- Balabanov M.S., Baboshkina S.V., Khamitov R.N. Electric saving and environmental aspects in policy at the stage of smart grid creation in Russia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2015, vol. 326, no. 11, pp. 141–152. In Rus.
- Kakran S., Chanana S. Smart operations of smart grids integrated with distributed generation: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, vol. 81, pp. 524–535.
- Howell S., Rezgui Y., Hippolyte J.-L., Jayan B., Li H. Towards the next generation of smart grids: Semantic and holonc multi-agent management of distributed energy resources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 77, pp. 193–214.
- Dehkordi N.M., Sadati N., Hamzeh M. Fully distributed cooperative secondary frequency and voltage control of islanded microgrids. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 2017, vol. 32, no. 2, pp. 675–685.
- Raju L., Milton R.S., Mahadevan S. Multi agent systems based distributed control and automation of micro-grid using MAC-SimJX. *10th International Conference on Intelligent Systems and Control (ISCO)*. Coimbatore, 2016. pp. 1–6.
- Fishov A.G., Mukatov B.B. Reconfiguration of electric networks with distributed generation and multiagent control. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2015, vol. 326, no. 9, pp. 143–152. In Rus.
- Marah R., Hibaoui A.E. Algorithms for Smart Grid management. *Sustainable Cities and Society*, 2018, vol. 38, pp. 627–635.
- Han Y., Zhang K., Li H., Coelho E.A.A., Guerrero J.M. MAS-based distributed coordinated control and optimization in microgrid and microgrid clusters: a comprehensive overview. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2018, vol. 33, no. 8, pp. 6488–6508.

14. Harmouch F.Z., Krami N., Benhaddou D., Hmina N., Zayer E., Margoum E.H. Survey of multiagents systems application in Microgrids. *International Conference on Electrical and Information Technologies (ICEIT)*. Tangier, 2016. pp. 270–275.
15. Fedorov V.K., Grunin V.K., Rysev P.V., Sveshnikova E.Yu. *Determinirovanny khaos v nelineynykh elektricheskikh tsepyakh i sistemakh* [Deterministic chaos in nonlinear electrical circuits and systems]. Omsk, Omsk Scientific Bulletin Publ., 2006. 130 p.
16. Chiang H.D., Liu C.W., Varaiya P.P., Wu F.F., Lauby M.G. Chaos in a simple power system. *IEEE Transactions on Power Systems*, 1993, vol. 8, no. 4, pp. 1407–1417.
17. Yu Y., Jia H., Li P., Su J. Power system instability and chaos. *Electric power systems research*, 2003, vol. 65, no. 3, pp. 187–195.
18. Arkhipova O.V., Kovalev V.Z., Khamitov R.N. Methodology of modeling regionally isolated electrotechnical complex. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 1, pp. 173–180. In Rus.
19. Zarudnaya A.P., Gorshkov K.E. Features of package MATLAB/SIMULINK application for analyzing static sustainability of synchronous generators in power system. *News South Ural State University. Power engineering series*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 43–54. In Rus.
20. Bolovin E.V., Glazyrin A.S. Method for identifying parameters of submersible induction motors of electrical submersible pump units for oil production. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 1, pp. 123–131. In Rus.
21. German-Galkin S.G., Kardonov G.A. *Elektricheskie mashiny: laboratornye raboty na PC* [Electrical machines: laboratory work for PC]. St-Petersburg, Korona print, 2003. 256 p.
22. Marikin A.N., Miroshchenko V.A., Kuzmin S.V. Reactive power shunt compensation device with variable inductance. *Proceedings of Petersburg Transport University*, 2015, vol. 44, no. 3, pp. 77–84. In Rus.
23. Kopyrin V.A., Smirnov O.V., Portnyagin A.L., Khamitov R.N. Influence of downhole compensator on voltage drop in elements of a production well electrical system. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 9, pp. 117–124. In Rus.
24. Novash I.V., Rumiantsev Yu.V. Three-phase transformer parameters calculation considering the core saturation for the Matlab-Simulink transformer model. *Energetika. Proceedings of CIS higher education institutions and power engineering associations*, 2015, no. 9, pp. 12–24. In Rus.
25. Kosarev B.A., Fedorov V.K. Modeling of the power system with distributed generation. *Omsk Scientific Bulletin*, 2019, vol. 167, no. 5, pp. 64–71. In Rus.
26. Badalyan N.P., Kolesnik G.P., Andrianov D.P., Chebryakova Yu.S. *Kabelnye i vozduzhnye linii elektroperedachi* [Underground and overhead power supply lines]. Vladimir, VIGU Publ., 2019. 260 p.
27. Fayziyev M.M., Kurbonov N.A., Imomnazarov A.B., Bobonazarov B.S., Bekishev A.E. Simulation run asynchronous motor in MatLab. *Bulletin of Science and Education*, 2017, vol. 1, no. 5(29), pp. 10–14. In Rus.
28. Bulatov Yu.N., Kryukov A.V., Khyng Ch.Z. Automatic regulators for installations of distributed generation. *Systems. Methods. Technologies*, 2014, vol. 23, no. 3, pp. 108–116. In Rus.
29. Venikov V.A. *Perekhodnye elektromekhanicheskie protsessy v elektricheskikh sistemakh* [Transient processes in electrical power systems]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1985. 536 p.
30. Gaysarov R.V. *Rezhimy raboty elektrooborudovaniya elektricheskikh stantsiy i podstantsiy: Chast 1. Rezhimy raboty sinkhronnykh generatorov i kompensatorov* [Operating modes of electrical equipment of electric power plants and substations: Part 1. Operating modes of synchronous generators and condensers]. Chelyabinsk, YUUrGU Publ., 2005. 42 p.
31. Ilyushin P.V., Kulikov A.L. *Avtomatika upravleniya normalnymi i avariynymi rezhimami energorayonov s raspredeleyennoy generatsiyey* [Automatic controls of typical and post-accident operation of power districts with distributed generation]. N. Novgorod, NIU RANKhiGS Publ., 2019. 364 p.
32. Vahdati P.M., Kazemi A. Bifurcations and chaos in nonlinear dynamics of power systems. *24th Iranian Conference on Electrical Engineering (ICEE)*. Shiraz, 2016. pp. 1706–1711.
33. *GOST 32144-2013. Elektricheskaya energiya. Sovmestimost tekhnicheskikh sredstv elektromagnitnaya. Normy kachestva elektricheskoy energii v sistemakh elektroshnabzheniya obshchego naznacheniya. Mezhgosudarstvenny standart* [State Standard 32144-2013. Electric Energy. Electromagnetic compatibility of technical equipment. Quality standards of electrical power of general-duty power supply systems. Interstate standard]. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 20 p.
34. *GOST R 50034-92. Sovmestimost tekhnicheskikh sredstv elektromagnitnaya. Dvigateli asinkhronnye napryazheniem do 1000 V. Normy i metody ispytaniy na ustoychivost k elektromagnitnym pomekham* [State Standard R 50034-92. Electromagnetic compatibility of technical equipment. Asynchronous motor with voltage up to 1000 V. Testing Programme and Procedure for immunity to a disturbance]. Moscow, Standartinform Publ., 2004. 8 p.
35. Rysev P.V., Rysev D.V., Fedorov V.K., Shulga K.S., Pruss S.Y. Identifying and modeling chaotic modes in electrical power systems. *Dynamics of Systems, Mechanisms and Machines. Proc. of the eleventh International IEEE scientific and technical conference*. Omsk, OmGTU Publ., 2017. Vol. 5, no. 3, pp. 101–107.
36. Wolf A., Swift J.B., Swinney H.L., Vastano J.A. Determining Lyapunov exponents from a time series. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 1985, vol. 16, no. 3, pp. 285–317.
37. Mork B.A. Understanding and dealing with ferroresonance. *Minnesota Power Systems Conference*. St. Paul, 2006. pp. 1–10.

Received: 5 August 2020.

Information about the authors

Boris A. Kosarev, engineer, Omsk State Technical University.

Vladimir K. Fedorov, Dr. Sc., professor, Omsk State Technical University.

Rustam N. Khamitov, Dr. Sc., professor, Omsk State Technical University; professor, Tyumen Industrial University.

УДК 550.84.09

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ВЕЩЕСТВА – ИНДИКАТОРЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ РЕСПУБЛИКИ АЛТАЙ

Робертус Юрий Владимирович¹,
aricol@mail.gorny.ru

Рихванов Леонид Петрович²,
rikhvanov@tpu.ru

¹ Институт водных и экологических проблем СО РАН,
Россия, 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, 1.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность работы обусловлена необходимостью выявления и использования в научных и практических целях приоритетных индикаторов регионального и локального загрязнения химическими элементами и веществами компонентов природной среды на территории Республики Алтай.

Цель: установить ассоциации химических загрязнителей природной среды, изучить особенности их поведения в природных средах и стратифицированных природных образованиях, наметить приоритетные индикаторы областей и зон наложенного химического загрязнения на территории региона.

Методы: сбор, обобщение и комплексный анализ данных, содержащихся в опубликованных и фондовых материалах научных и производственных организаций по оценке эколого-геохимической обстановки на территории Республики Алтай и смежных с ней регионов, обработка систематизированных данных методами прикладной статистики.

Результаты. Охарактеризованы региональные и локальные факторы негативного воздействия на природную среду Республики Алтай. Приведены экологические последствия современного и прошлого загрязнения природной среды. Установлена высокая информативность стратифицированных природных образований при изучении прошлого загрязнения. Выделены характерные для региона основные ассоциации экотоксикантов химической природы. Раскрыты особенности загрязнения компонентов природной среды при трансграничных переносах загрязняющих веществ и при воздействии локальных источников. Выявлены природные среды, представительные для изучения наложенного загрязнения, а также химические элементы и вещества – индикаторы антропогенного загрязнения. Установлены превышающие эколого-гигиенические нормативы концентрации приоритетных индикаторов в очагах загрязнения снежного и почвенного покрова. Сделан вывод о наибольшей опасности для природной среды региона ксенобиотиков, представленных техногенными радионуклидами, компонентами ракетных топлив, хлорорганическими пестицидами.

Ключевые слова:

Республика Алтай, природная среда, источники загрязнения, химические элементы, вещества, индикаторы.

Введение

При антропогенезе в природную среду поступают разнообразные химические элементы и их соединения, зачастую обладающие токсическими свойствами. Их спектр, концентрации, химическая природа, фазовое состояние, пути поступления, устойчивость, особенности миграции и др. варьируются в очень широких пределах.

Одной из приоритетных задач геоэкологической оценки последствий антропогенной деятельности является установление зон ее текущего или прошлого негативного воздействия на компоненты природной среды. Основным используемым для этого методический подход заключается в выявлении и оконтуривании территорий, загрязненных экотоксикантами. Эта практическая задача решается путем опробования природных сред на территории наложенного (привнесенного) загрязнения, прилегающей к источнику воздействия [1–4].

Из депонентов площадного загрязнения изучается преимущественно приземная атмосфера, снеговой, почвенный и растительный покров, реке акватории и донные отложения крупных водных объектов. Для оценки загрязнения поверхностных водотоков ис-

пользуются вода, донные отложения и прибрежные почвы, содержащие как транслируемые, так и закрепленные концентрации загрязняющих веществ.

Поскольку источники загрязнения (предприятия, объекты, процессы и пр.) продуцируют, как правило, широкий спектр экотоксикантов, для повышения эффективности и снижения затрат при установлении зон их воздействия акцент делается на изучение особенностей распределения в «репрезентативной» природной среде одного–двух специфических для конкретного источника загрязнителей. Уровни содержания этих приоритетных химических элементов или их соединений можно рассматривать как индикаторы (маркеры) состояния депонирующего наложенного загрязнения природных сред [5–7].

Республика Алтай (РА), занимающая центральную часть Алтайской горной области, располагает уникальным природно-ресурсным потенциалом и относится к небольшому числу регионов России, слабо затронутых антропогенезом. Ещё в начале прошлого века профессор Томского технологического института Борис Петрович Вейнберг в своих записках рассуждал о Горном Алтае как о территории для получения солнечной энергии, чистой воды и отдыха чело-

века. Но во второй половине XX в. регион испытал заметное антропогенное воздействие. Прежде всего, изменился его геохимический фон, связанный с радиоактивными выпадениями при испытаниях ядерного оружия, а также с воздействием ракетно-космической деятельности и трансграничных переносов загрязняющих веществ с территории Казахстана.

В настоящее время в регионе отсутствуют крупные и средние промышленные предприятия и объекты тепло- и электрогенерации, т. е. главные источники экологического негатива. Основные отрасли хозяйственной деятельности в РА – животноводство, в меньшей степени, лесное хозяйство, добыча полезных ископаемых и рекреация – оказывают в основном незначительное воздействие на природную среду, сохранившую на основной части региона свой первозданный облик.

Тем не менее имеющиеся геоэкологические данные свидетельствуют о наличии текущего и прошлого техногенного загрязнения на территории РА, основные факторы которого делятся на две группы – региональные и локальные (табл. 1). Первые из них обусловлены трансграничными переносами загрязняющих веществ, вторые – местными источниками относительно узкого спектра загрязнения, проявленного главным образом в пределах хозяйственно-селитебных территорий республики.

Уровень негативного воздействия на природную среду региона локальных источников преимущественно низкий, региональных источников – от низкого до высокого (табл. 1). Основные экологические последствия их воздействия проявлены в виде разномасштабных областей и очагов неравномерно распределенного на территории РА наложенного химического и радиохимического загрязнения (рис. 1).

Таблица 1. Основные источники негативного воздействия на природную среду РА

Table 1. Main sources of negative impact on the natural environment of the Altay Republic

Воздействие Exposure	Источники воздействия Sources of exposure	Уровень Level	Экологические последствия Environmental consequences	
Региональное Regional	Ядерные полигоны Nuclear polygon	Высокий High	Очаги радиоактивного загрязнения Sites of radioactive contamination	
	Космодром «Байконур» The Cosmodrome Baikonur	Средний Average	Захламление ОЧ РН, загрязнение КРТ Littering with SP LV, contamination with RFC	
	Трансграничные переносы Transboundary transport	Низкий Low	Привнос ТМ, ПН, кислотных осадков Introduction of HM, ID, acid precipitation	
Локальное Local	Предприятия Enterprises	промышленные* industrial*	Низкий Low	Очаги загрязнения ТМ, ОБ, АМ, ПАВ Sites of contamination with HM, OS, MN, SAS
		горнодобывающие mining	Средний Average	Очаги загрязнения ТМ, ХР, НП Sites of contamination with HM, CR, PP
		деревообработки woodworking	Низкий Low	Захламление, загрязнение ОБ, НП Littering, contamination with OS, PP
		сельского хозяйства agriculture	Низкий Low	Очаги загрязнения ОБ, АМ, ФФ, ХОП Sites of contamination with OS, MN, PhPh, OCP
		теплоэнергетики power industry	Низкий Low	Очаги загрязнения ТМ, ПН, (С, N, S)On, Sites of contamination with HM, ID, (C, N, S)On
	Селитебные зоны Residential areas	Низкий Low	Очаги загрязнения ТМ, ОБ, НП, ПАВ Sites of contamination with HM, OS, PP, SAS	
	Автотранспорт Road transport	Низкий Low	Очаги и потоки загрязнения НП, ТМ Sites and streams of pollution with PP, HM	
	Рекреация и туризм Recreation and tourism	Низкий Low	Очаги загрязнения НП, ОБ, Р, N Sites of contamination with PP, OS, P, N	

*– предприятия легкой и пищевой промышленности, ТМ – тяжелые металлы, ХР – химические реагенты, КРТ – компоненты ракетных топлив, ОБ – органические вещества (С, УГВ, фенолы и др.), АМ – азот минеральный, ФФ – фосфаты, ХОП – хлорорганические пестициды, НП – нефтепродукты, ПАВ – поверхностно-активные вещества, ПН – пыль неорганическая.

*– enterprises of light and food industry, HM – heavy metal, CR – chemical reagent, RFC – rocket fuel components, OS – organic substances (C, hydrocarbons, phenols, etc.), MN – mineral nitrogen, PhPh – phosphates, OCP – organochlorine pesticides, PP – petroleum product, SAS – surface-active substances, ID – inorganic dust.

Информационные материалы

Фактический материал для подготовки настоящей статьи получен авторами при многолетнем изучении особенностей проявления вышеотмеченных региональных и локальных факторов загрязнения природной среды Республики Алтай (глобальные выпадения в настоящей статье не рассматриваются).

Информация по трансграничным переносам загрязняющих веществ на территорию Алтая получена в последние годы при изучении выпадений экотоксикантов в депонирующих средах, а также в стратифицированных природных образованиях (СПО) – лед-

никах, донных отложениях водоемов, годичных кольцах деревьев и др. [8–12], а также в солевых отложениях (накипи) подземных вод [13].

В 1990-е гг. в рамках комплексного изучения медико-экологических последствий испытаний ядерных устройств на Семипалатинском полигоне были получены основные данные по радиоактивному загрязнению региона [14]. В период 1990–2000-е гг. при экологической паспортизации районов падения (РП) отдельных частей ракет-носителей (ОЧ РН) и при сопровождении их пусков собран материал по экологическим последствиям ракетно-космической деятельности (РКД) на территории РА [15].

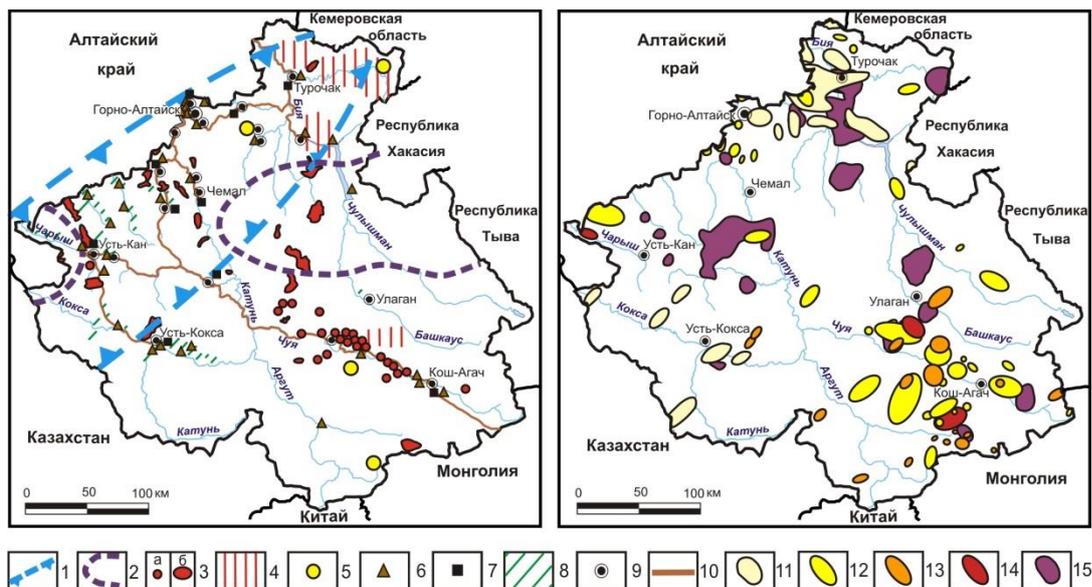


Рис. 1. Схемы химического (слева) и радиохимического загрязнения Республики Алтай: 1 – область трансграничного переноса выбросов предприятий ВКО; 2 – области размещения фрагментов ракет-носителей; 3 – месторождения и проявления ртути (а), литохимические и шиховые ореолы ее рассеяния (б); 4 – площади ртутного загрязнения; 5 – участки загрязненные горнодобывающими предприятиями; 6 – очаги загрязнения хлорорганическими пестицидами; 7 – полигоны ТКО; 8 – пахотные земли; 9 – основные сельскохозяйственно-селитерные объекты; 10 – основные автодороги; 11–14 – очаги прошлого радиоактивного загрязнения по данным аэрогамма-съемок (11), 12–14 – измерений МЭД до 100 мкР/час (12), 100–1000 мкР/час (13), более 1000 мкР/час (14); 15 – участки загрязнения почв ^{137}Cs интенсивностью более 100 мКи/км²

Fig. 1. Schemes of chemical (left) and radiochemical pollution of the Altai Republic: 1 – area of cross-border transfer of emissions of East Kazakhstan region enterprises; 2 – areas of placement of fragments of launch vehicles; 3 – deposits and shows of mercury (a), lithochemical and heavy concentrate areas of its scattering (b); 4 – areas of mercury pollution; 5 – areas contaminated by mining companies; 6 – sites contaminated by organochlorine pesticides; 7 – solid municipal waste landfills; 8 – arable lands; 9 – main agricultural and residential objects; 10 – main roads; 11–14 – the last sites of radioactive contamination according aerogamma shots (11), 12–14 – measurements of equivalent dose rate up to 100 mcr/hour (12), 100–1000 mcr/hour (13), more than 1000 mcr/hour (14); 15 – contamination of ^{137}Cs soil areas with an intensity of more than 100 mCi/km²

Фактический материал по экогеохимическим последствиям воздействия локальных источников взят главным образом из фондовых отчетов научных и производственных организаций по оценке экологической обстановки в населенных пунктах и на производственных объектах РА. Кроме отмеченного были использованы данные из публикаций по теме проведенного обобщения.

Результаты и их обсуждение

Основные негативные последствия воздействия антропогенных источников на территории РА заключаются в формировании различных по размерам, структуре и интенсивности очагов наложенного загрязнения компонентов природной среды минеральными и органическими химическими веществами природного и искусственного происхождения. К первым из них относятся химические элементы и большинство их природных соединений, к группе ксенобиотиков – техногенные радионуклиды (^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239,240}\text{Pu}$ и др.); компоненты ракетных топлив (КРТ) и их производные – 1,1-диметилгидразин (НДМГ), тетраоксид азота (АТ), тетраметилтетразен (ТМТ), углеводородные топлива (Т-1, РТ-1, синтин); используемые в сельском хозяйстве ядохимикаты, особенно хлорорганические пестициды (ХОП) ДДТ и ГХЦГ, а

также флотореагенты, нефтепродукты, полиароматические углеводороды (в т. ч. бенз/а/пирен), различные поверхностно-активные вещества и др.

Экологическое значение как природных, так и искусственных экотоксикантов, в т. ч. их опасность для природной среды и степень токсичности для живых организмов, варьируется в широком диапазоне и зависит, помимо прочего, от их стабильности и подвижности в природных условиях РА. С учетом этого в регионе к наиболее опасным химическим загрязнителям природной среды следует отнести ртуть, хлорорганические пестициды, отдельные производные КРТ, а также долгоживущие техногенные радионуклиды (ТРН).

Наложённое антропогенное загрязнение отличается от его природного эквивалента (несоответствия эколого-гигиеническим нормативам), как правило, повышенным и аномально высоким содержанием загрязняющих веществ, их расширенным спектром и преобладающим поступлением в воздушный бассейн и на рельеф местности. Его основными реципиентами в условиях Алтайской горной страны является снежный и почвенно-растительный покров, частично литогенный субстрат, трансляторами – ветровой перенос, плоскостной смыв и поверхностный сток. При этом абиотическими депонентами загрязнения высту-

пают почвы, почвообразующие породы, вода и донные отложения водоемов, а биотическими – травянистые, кустарниковые и древесные растения, растительный опад, лесная подстилка, мхи, лишайники и пр.

Приземная атмосфера, снежный покров, поверхностные воды и вегетативные органы растений выступают в основном в роли депонентов современного загрязнения, а донные отложения и почвы – современного (верхние горизонты) и прошлого поступления загрязняющих веществ. В зависимости от особенностей проявления загрязнения информативность этих природных сред как своеобразных тест-объектов загрязненности территории варьируется от низкой до высоко репрезентативной.

Региональные источники загрязнения. К преобладающим факторам привнесенного площадного загрязнения природной среды РА относятся: радиоактивное загрязнение при наземных и воздушных взрывах ядерных устройств на Семипалатинском испытательном полигоне (СИП) в 1949–1962 гг. и, в меньшей степени, на полигоне Лобнор (1970–1990-е гг.); запуски ракетносителей (РН) с космодрома «Байконур» (с конца 1950 гг. по настоящее время); многолетняя деятельность металлургических предприятий Восточно-Казахстанской области (ВКО), расположенных в городах Усть-Каменогорск и Риддер.

Радиоактивное загрязнение региона обусловлено в основном прошлыми локальными атмосферными выпадениями техногенных радионуклидов (ТРН) при прохождении радиоактивных облаков от воздушных и наземных ядерных взрывов. По разным данным, на территорию РА оказали влияние от 22 до 40 взрывов на СИП [14]. Данные по воздействию испытаний на полигоне Лобнор отсутствуют, однако их следы отчетливо проявлены в стратифицированных природных образованиях (СПО) (рис. 2).

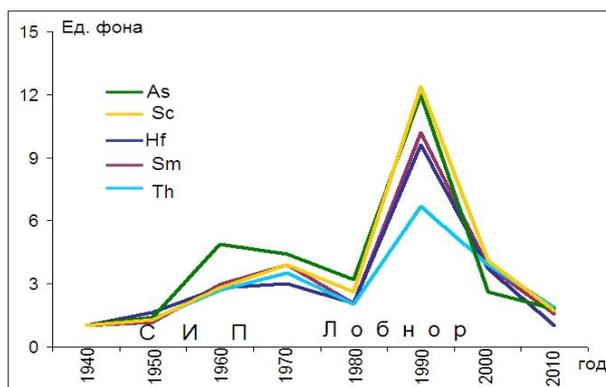


Рис. 2. Коэффициенты концентрации элементов в золе годовых колец лиственницы в с. Кайсын (слева), то же йода и ванадия в талой воде ледника Большой Актру (справа)

Fig. 2. Coefficients of element concentration in the ash of larch annual rings in v. Kaisyn (left), the same iodine and vanadium in the meltwater of the Big Aktru glacier (right)

По архивным геологическим материалам, в 1950–1960-е гг. на территории региона установлено

более 70 случаев аномальных повышений радиационного фона интенсивностью до первых тысяч мкР/час от радиоактивных следов 18 взрывов и выявлено около 80 разных по размерам и интенсивности очагов локального мозаично-очагового радиоактивного загрязнения почвенного покрова. Необходимо отметить, что современный уровень и запасы остаточного загрязнения почвенного покрова региона ^{137}Cs и ^{90}Sr в среднем в два раза выше их регионального фона (величины глобальных выпадений), а уровень загрязнения $^{239,240}\text{Pu}$ выше его в 5 раз.

Основные периоды взрывов на СИП и полигоне Лобнор отчетливо проявлены в разных СПО, в частности в годичных кольцах деревьев и в ледниках. Кроме остаточных концентраций долгоживущих радионуклидов, тория, урана, РЗЭ, характерным индикатором прошлого радиоактивного загрязнения служит аномально повышенное до 30 единиц фона содержание йода (продукт распада короткоживущего изотопа йод-131) в талой воде ледника Большой Актру (рис. 2) [11].

Другим значимым в плане негативных экологических последствий фактором регионального воздействия является многолетняя ракетно-космическая деятельность. На территории РА расположен ряд районов падения отделяющихся частей ракетносителей «Союз», «Протон» и «Зенит», запускаемых с космодрома «Байконур» (около 630 пусков). Расчетная площадь всех РП 5,3 тыс. км², фактическая площадь распространения ОЧ РН составляет 23 тыс. км² (четверть территории региона).

Основные создаваемые РКД экологические проблемы связаны с замусориванием фрагментами ОЧ РН значительных по площади и уникальных по природно-ресурсному потенциалу территорий, в том числе одного из старейших в стране Алтайского биосферного заповедника. Более значимые, но недостаточно изученные последствия связаны с аэрогенным загрязнением природной среды токсичными компонентами ракетных топлив (1,1-диметилгидразин, тетраоксид азота) и их производными, а также с непосредственным воздействием их аэрозолей на биотические среды и объекты [15].

Так, одно из слабо изученных последствий пусков РН «Протон-К», а в дальнейшем РН «Протон-М», выражается в загрязнении нитритами, нитратами, ионом аммония (конечными продуктами превращения КРТ) природных сред в РП и на прилегающих к ним территориях. В конечном итоге это приводит к подкислению снежного и почвенного покрова, которое проявляется пониженными значениями их РН (рис. 3). Можно предполагать, что многолетнее воздействие РКД способствует усилению кислотности почв на подверженной ей территории региона.

Более длительное воздействие на территорию Алтая оказывают слабо изученные трансграничные переносы загрязнителей, содержащихся в выбросах свинцово-цинковых заводов Усть-Каменогорска и Риддера – основных центров цветной металлургии в Восточно-Казахстанской области (ВКО). Ежегодно они выбрасывают в атмосферу более 60 тысяч тонн

загрязнителей, среди которых преобладают диоксид серы, оксиды азота и пылеватые частицы, содержащие Zn, Pb, Cu, As, Se, Cd, Tl и др. Следы их выбросов отчетливо проявлены в регионе в природных

планшетах атмосферных выпадений, в частности, таллия в почвах [16], а также в СПО (годовые кольца деревьев, донные осадки, ледники и др.).

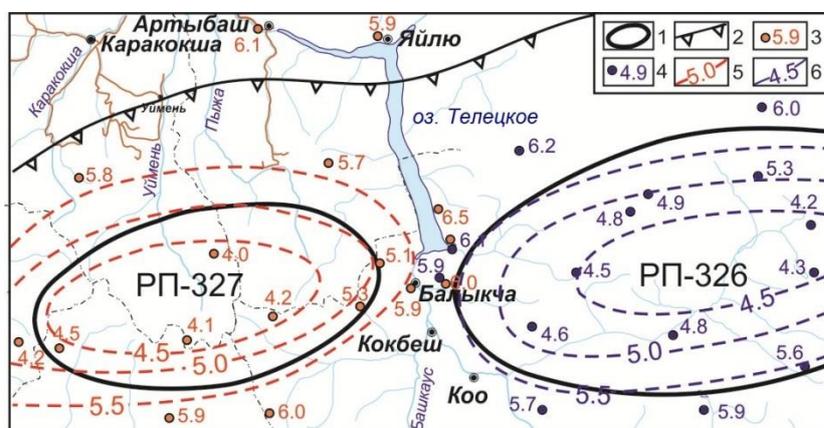


Рис. 3. Подкисление снежного покрова и почв районов падения РН «Протон» (2002 г): 1 – районы падения; 2 – область размещения фрагментов ОЧ РН; 3, 4 – значения рН почв (3), талой воды (4); 5, 6 – изолинии рН почв (5), талой воды (6)

Fig. 3. Acidification of snow cover and soil in the areas where LV «Proton» fall (2002): 1 – fall areas; 2 – area of placement of fragments of SP LV; 3, 4 – the pH value of soil (3), melt water (4); 5, 6 – contours of pH of soils (5), melt water (6)

В частности, в снежном покрове сопредельной с ВКО территории РА авторами выявлен крупный ореол слабокислотных выпадений сульфатов, соединений азота и ассоциации элементов полиметаллических руд, проявленных на фоне пониженных значений рН [9]. Этот ореол проявлен также в элементном составе лишайника на камне *Rhizocarpon geographicum* и в листьях тополя черного (*Populus nigra* L.).

Особенности нахождения бериллия в талой воде ледника Бол. Актру (отсутствие значимых связей и отрицательные связи с основными элементами полиметаллических руд) позволяют говорить о его «самостоятельном» поступлении на территорию РА. Источником бериллия предположительно является Ульбинский металлургический завод (г. Усть-Каменогорск), а механизмом поступления – трансграничный перенос воздушных масс загрязненных выбросами этого предприятия.

Предварительно установлено, что через территорию ВКО на Алтай постоянно поступает тонкая пылеватая фракция, представленная в снеговой пыли алюмосиликатными частицами, состоящими из основных элементов горных пород (Si, Al, Ca, Na, K, Fe и др.). Они предположительно поступают с трансграничными переносами пылеаэрозолей из Средней Азии и переносятся на значительно большие расстояния, чем рудные частицы металлургических предприятий ВКО.

Необходимо отметить, что в СПО региона проявлены и другие загрязняющие вещества, переносимые на территорию РА, в частности, пыльными бурями в западной части Степного Алтая. Их индикаторами в годовых кольцах лиственницы и в листьях тополя в Западном Алтае служат аномально повышенные концентрации (до 35 раз, в среднем в 5,5 раз) тесно связанных между собой галогенов (бром, йод) и щелочных металлов (натрий, калий, цезий, рубидий), по-

ступающих с соленых озер и засоленных почв Кулундинской впадины [9].

Характер распределения ванадия и его спутников (селен, сера, бром и др.) в талой воде ледника Большой Актру позволяет предполагать, что они являются индикаторами переносов на территорию РА продуктов сгорания попутного нефтяного газа (ПНГ) на разведываемых и эксплуатируемых нефтяных месторождениях Западной Сибири [11]. Так, прогрессирующее нарастающее содержание ванадия в отложениях ледника Большой Актру за последние полвека увеличилось в 25 раз (рис. 2). Трансграничный перенос продуктов сгорания ПНГ предположительно происходит при поступлении холодных арктических воздушных масс в зимний период.

Имеющиеся данные по проявлению загрязняющих веществ в депонирующих их природных средах и СПО на территории РА позволяют выделить в качестве индикаторов трансграничных поступлений на территорию региона следующие химические элементы и их природные и искусственные соединения, в том числе радионуклиды (табл. 2). Среди них выделены приоритетные индикаторы перечисленных выше трансграничных переносов, а также природные среды и образования, которые целесообразно использовать при изучении и оценке параметров привнесенного загрязнения территории региона.

Источники локального загрязнения представлены в РА небольшими предприятиями по добыче полезных ископаемых (в основном россыпное золото и стройматериалы), легкой и пищевой промышленности, деревообработки, сельского хозяйства и др. Специфическое загрязнение оказывают также автотранспорт, объекты малой теплоэнергетики (угольные котельные), хозяйственно-селитебные зоны и объекты инфраструктуры туризма.

Таблица 2. Индикаторы переносов загрязняющих веществ (ЗВ) на территорию РА

Table 2. Indicators of transport of pollutants to the territory of the Altay Republic

Источники ЗВ Sources of pollutants	Факторы переноса ЗВ Pollutant transport factors	Переносимые ЗВ Transportable pollutants	Природные среды – депоненты ЗВ Natural environments – depositors of pollutants	Индикаторы загрязнения Indicators of pollution
Ядерные полигоны: СИП, Лобнор Nuclear test sites: SPG, Lobnor	Радиоактивные облака Radioactive clouds	Техногенные Радионуклиды Technogenic radionuclides	Почва, донные отложения, СПО Soil, bottom sediments, SNF	¹³⁷ Cs, ⁹⁰ Sr, ¹³¹ I, PЗЭ, ^{239,240} Pu
Космодром «Байконур» The Cosmodrome «Baikonur»	Осадки, гидроаэрозоли Rainfall, hydroaerosols	КРТ и их производные RFC and their derivatives	Снег, почва, растения, вода Snow, soil, plants, water	НДМГ, ТМТ, NO ₂ , NH ₃ , NO ₃ ⁻ , Т-1, pH
Предприятия ВКО: АО «УМЗ», ТОО «Казцинк» Enterprises of East Kazakhstan: «УМР», «Kazzinc»	Кислотные осадки, пылеаэрозоли Acid rainfall, dust aerosols	ТМ, оксиды азота, серы НМ, oxides of nitrogen, sulfur	Снег, почва, растения, СПО Snow, soil, plants, SNF	Be, Cu, Zn, Pb, Cd, U As, Sb, Se, Tl, Hg, pH
Пыльные бури в Кулундинской степи Dust storms in the kulundin steppe	Пылевые облака, пылеаэрозоли Dust clouds, dust aerosols	Щёлочи, галогены Alkalis, halogens	Почва, растения, СПО Soil, plants, SNF	Na ⁺ , Cs, Br, J, Cl
Нефтепромыслы Западной Сибири Oil fields in Western Siberia	Осадки, пылеаэрозоли Rainfall, dust aerosols	Продукты сгорания ПНГ Combustion products of APG	Почва, СПО Soil, SNF	УГВ, CH ₄ , V, Se

Выделены приоритетные депонирующие загрязнение природные среды и индикаторы загрязнения.

Priority depositing environmental pollution and its indicators.

Основными факторами локального загрязнения компонентов природной среды являются выбросы, сбросы и размещение опасных производственных и коммунальных отходов. Наиболее наглядно эти факторы проявлены для действующих и ранее функционировавших в регионе горнодобывающих предприятий (ГДП), для которых основным источником экотоксикантов являются технологические воды обогащательных фабрик, размещаемые в хвостохранилищах и прудках-отстойниках и поступающие в природную среду при их испарении, фильтрации, утечках и сбросах. В меньшей степени негативное воздействие на компоненты природной среды оказывают выбросы (кроме Акташского ГМП), отходы добычи и обогащения [17].

Следовательно, в общем виде степень опасного воздействия ГДП на компоненты природной среды зависит от сочетанного эффекта вещественного состава перерабатываемых полезных ископаемых, применяемых технологий, а также от уровня экологических последствий их выбросов, сбросов и размещения отходов.

Установлено [17], что технологические воды (растворы) ГДП наследуют особенности химического состава перерабатываемых ископаемых и применяемых реагентов. Их специфике предлагается оценивать путем сравнения с составом используемых природных вод. Показатели техногенной добавки загрязняющих веществ в исходные воды для технологических вод ГДП варьируются в больших пределах – от первых единиц до первых тысяч. Рассчитанные значения этого показателя показывают, что среди ГДП наиболее «техногенными» и, следовательно, максимально токсичными являются технологические растворы бывшей установки кучного выщелачивания золота (УКВ) рудника «Веселый», обогащательной

фабрики рудника «Калгуты», металлзавода Акташского ГМП, а наименее загрязненными – воды ЗИФ рудника «Веселый».

Характерно, что химические элементы и вещества – «лидеры» техногенного вклада ГДП – являются приоритетными индикаторами загрязнения природной среды [18]. К ним относятся основные элементы руд (Hg, Mo, W, Cu, Zn As) и компоненты используемых химических реагентов – цианиды, нитриты, хлориды, сульфаты и др. (табл. 3).

В отличие от состава технологических вод (растворов) ГДП, коммунальные стоки на примере сбросных вод очистных сооружений и ливневой канализации г. Горно-Алтайска характеризуются иным техногенным вкладом в загрязнение природных вод, в частности, преобладанием соединений азота, фосфатов, хлоридов, нефтепродуктов [19].

Основным негативным следствием гидравлического способа разработки россыпей золота на территории РА является перманентное загрязнение водотоков глинисто-иловым материалом, а его индикатором – взвешенные вещества, нефтепродукты от используемой техники и зачастую ртуть при отработке старых россыпей.

Эпизодическая разработка в 1990-х гг. Талдудюржунского бурогоугольного месторождения показала, что кроме повышенных концентраций таллия, кадмия, никеля, ванадия, цинка и других элементов, заметное негативное воздействие на природную среду оказывают также присутствующие в углях соединения азота и минералы серы (гипс, самородная сера). Отметим, что минимальное воздействие на природную среду оказывает добыча природных строительных материалов карьерным способом, основной загрязнитель которой представлен нефтепродуктами (табл. 4).

Таблица 3. Техногенный вклад в загрязнение промышленных вод и коммунальных стоков

Table 3. Anthropogenic contribution to the pollution of industrial water and municipal effluents

Предприятия Enterprises	Геохимический ряд техногенной составляющей загрязнения (ед. фона) Geochemical line of the technogenic component of pollution (background units)
Технологические воды действующих и ранее функционировавших ГДП Process waters of existing and previously functioning mining enterprises	
Рудник «Веселый» (ЗИФ) Mine «Vesely»	NO₂⁻ (24)–Cu (10,5)–Fe (4,3)–Hg (3,5)–Cl⁻, NO₃⁻ (2,8)
Рудник «Веселый» (УКВ) Mine «Vesely» (HLL)	CN⁻ (>10000)–Cu (6240)–Zn (2000)–Cl, SO₄⁻ NO₂⁻ (85)–Na (62)
Рудник «Калгуты» Mine «Kalguty»	Mo (4620)–NO₂⁻ (780)–W (200)–Cu (100)–SO₄⁻ (43)–Fe (8)
Акташское ГМП Aktash MME	Hg (2320)–NO₂⁻, Zn (50)–Cu, As, Sb (30)–Cl⁻ (12)–SO₄⁻ (6,5)
Сбросные воды хозяйственно-селитебной агломерации г. Горно-Алтайска Waste water of the economic and residential agglomeration of Gorno-Altaiisk	
Очистные сооружения Treatment facilities	NO₂⁻ (239)–PO₄³⁻ (94)–NH₄⁺ (31)–Cl⁻ (14)–NO₃⁻ (10)
Ливневая канализация Storm water drain	NO₂⁻ (75)–NH₄⁺ (40)–Ca (17)–PO₄³⁻ (14,5)–Cl⁻ (7,4)–NO₃⁻ (4,3)

Примечание: выделены основные загрязнители технологических и сбросных вод.

Note: the main pollutants of process and waste water are identified.

Таблица 4. Элементы (вещества) – индикаторы переработки полезных ископаемых

Table 4. Elements (substances) – indicators of mineral processing

Месторождения (полезные ископаемые) Deposits (minerals)	Технологии обогащения, передела Technologies for enrichment, and conversion	Основные загрязнители Main pollutants	Индикаторы химического загрязнения Indicators of chemical pollution
Синюхинское (золото коренное) Sinyukhinsкое (indigenous gold)	Амальгамация, флотация Amalgamation, flotation	ТМ, ФР, фенолы	Hg, Cu, Bi, Ag, ФР
	Кучное выщелачивание Heap leaching	NaCN, NaOH, Ca(ClO) ₂	HCN, ClCN, Cl₂, pH, Na⁺, CN⁻, CNS⁻, CNO⁻, NO₂⁻
Бассейн р. Каурчак (золото россыпное) Basin of the Yurchak river (placer gold)	Гравитация, амальгамация Gravity, amalgamation	НП, взвешенные вещества, ртуть PP, suspended substances, mercury	Hg, НП Hg, PP
Калгутинское (редкие металлы) Kalgutinskое (rare metal)	Гравитация, флотация Gravity, flotation	Редкие, цветные металлы, ФР, НП Rare, non-ferrous metals, FR, PP	Mo, W, Cu, Bi, Be, Li, Be, Hg, U, Rn, НП
Акташское (ртуть) Aktashskое (mercury)	Обжиг, конденсация Firing, condensation	ТМ, НП HM, PP	Hg, As, Sb, Zn, Cd
Талду-Дюргун (уголь) Taldy-Durgun (coal)	Без обогащения Without enrichment	ТМ, NH ₄ ⁺ , (NO) _x , S HM, NH ₄ ⁺ , (NO) _x , S	V, Ni, Zn, As, Tl, Cd, SO₄²⁻
Аэропорт (ПГС) Airport (SGM)	Классификация Classification	ВВ, НП SS, PP	НП PP

ФР – флотореагенты, НП – нефтепродукты, шрифтом выделены приоритетные индикаторы.

FR – flotation reagent, PP – petroleum products, priority indicators are highlighted in font.

Менее интенсивное, но более разноплановое локальное загрязнение связано с воздействием других отраслей экономики РА. Так, предприятия сельскохозяйственной отрасли формируют специфическую ассоциацию загрязняющих веществ (табл. 1), индикаторами которой являются ортофосфаты, соединения минерального азота, органические вещества, хлорорганические инсектициды (ДДТ, ГХЦГ и их метаболиты), а также ртуть (в составе гранозана), нефтепродукты, фенолы и содержащие их гваякол, крезол и другие препараты для обработки сельскохозяйственных животных.

Предприятия лесохозяйственной отрасли загрязняют компоненты природной среды в основном нефтепродуктами (при лесозаготовке) и фенолами – продуктами гниения отходов переработки древесины, а широко распространенные объекты малой тепло-

энергетики (угольные котельные) содержат в выбросах токсичные оксиды углерода, азота, серы, тяжелые металлы, сажу, неорганическую и угольную пыль.

Хозяйственно-селитебные территории производят более широкий спектр экотоксикантов, включающий токсичные газы, ортофосфаты, соединения минерального азота, хлориды, сульфаты, различные органические и поверхностно-активные вещества, нефтепродукты, тяжелые металлы (V, Ni, Cu, Zn, Pb, Hg и др.). Приоритетные загрязнители туротрасли представлены соединениями фосфора, азота и кальция, а автотранспорта – оксидами углерода и азота, нефтепродуктами [10, 20].

Известно, что почвы являются одной из наиболее информативных природных сред для изучения накопленного загрязнения как неорганической, так и орга-

нической природы [9]. Так, особенности распределения основных для рудника «Веселый» тяжелых металлов – меди и ртути в почвах на периферии хвостохранилища золотоизвлекательной фабрики служат чувкими индикаторами специфики и интенсивности воздействия этого объекта на природную среду (рис. 4).

Другим типичным примером локального загрязнения селитебных зон является очаг остаточного загряз-

нения хлорорганическим пестицидом ГХЦГ, сформированный вокруг бывшего расходного склада ядохимикатов в с. Мухор-Тархата [21]. В эпицентре этого ориентированного по розе ветров, зонально построенного очага размером 200×120 м (по изоконцентрате 1 ПДК) содержание ГХЦГ в почвах и разнотравье достигает 456 ПДК и 33 ОДК соответственно (рис. 4).

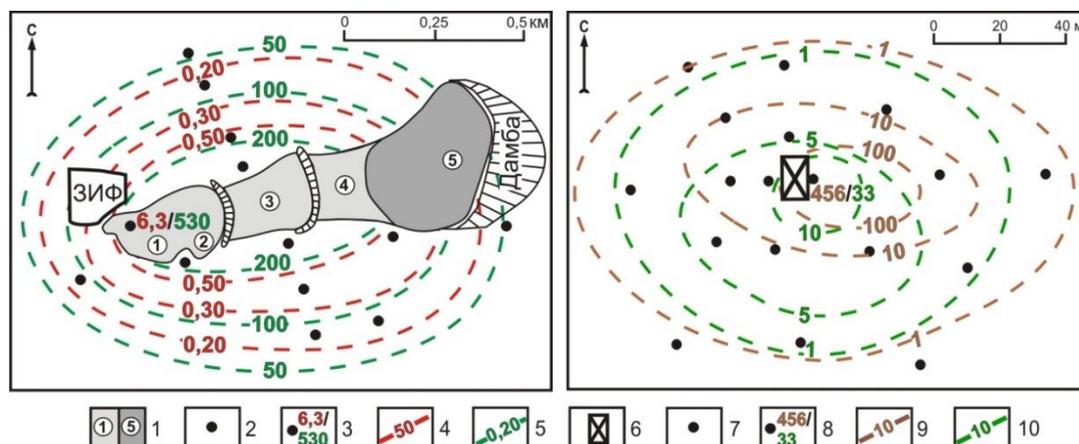


Рис. 4. Очаги поверхностного загрязнения: почв тяжелыми металлами на участке хвостохранилища ЗИФ рудника «Веселый» (слева), почв и разнотравья пестицидом ГХЦГ на участке расходного склада в с. Мухор-Тархата. 1 – прудки и их номера сухие (слева), обводненные (справа); 2 – пункты опробования почв; 3 – содержание ртути (красным) и меди (зеленым) в хвостах, мг/кг; 4, 5 – изоконцентраты ртути (4) и меди (5), мг/кг; 6 – расходный склад ядохимикатов; 7 – пункты опробования почв и разнотравья; 8 – содержание ГХЦГ в почвах (коричневым) и в разнотравье (зеленым), ед. ПДК; 9, 10 – изоконцентраты ГХЦГ в почвах (9) и в разнотравье (10), ед. ПДК

Fig. 4. Sites of surface contamination: soils with heavy metals at the tailings storage site of the mine gold recovery plant «Vesely» (left), soils and grasses with HCCG pesticide at the site of a consumable warehouse in the village Mukhor-Tarkhata. 1 – ponds and their numbers dry (left), watered (right); 2 – the points of sampling soil; 3 – content of mercury (red) and copper (green) in mill tailings, mg/kg; 4, 5 – isoconcentrates of mercury (4) and copper (5), mg/kg; 6 – expendable warehouse of pesticides; 7 – soil and grass sampling points; 8 – HCCG content in soils (brown) and in mixed grass (green), MPC units; 9, 10 – HCCG isoconcentrates in soils (9) and in different grasses (10), MPC units

Уровни содержания охарактеризованных индикаторов антропогенного загрязнения компонентов природной среды сильно варьируются, но наибольшие превышения эколого-гигиенических нормативов (ПДК, ПДУ, ОДК и др.) проявлены в очагах локального загрязнения почвенного и реже снежного покрова – основных планшетов-накопителей наложенного загрязнения. В частно-

сти, в почвах промышленных зон ГДП отмечены максимальные концентрации (десятки-сотни ПДК) ртути, молибдена, вольфрама, меди и других элементов обрабатываемых месторождений (табл. 5). Для индикаторов трансграничных переносов загрязняющих веществ характерно более низкое содержание, объясняемое их рассредоточенным поступлением в почвы.

Таблица 5. Уровни содержания индикаторов химического загрязнения почв РА

Table 5. Levels of indicators of chemical contamination of RA soil

Загрязненные территории Contaminated territory	Основные ЗВ The main pollutants	Содержание \bar{x} /max (ед. ПДК, ед. фона*) Concentration \bar{x} /max (un. MPC, un. background*)
Территория РА AR territory	Цезий-137 Caesium-137	45/416 Бк/кг (1,5/13,9*)
Районы падения ОЧ РН Areas of falling SP LV	НДМГ ADMG	0,15/1,5 мг/кг (1,5/15)
Область привноса ТМ из ВКО Area of HM import from EKR	Таллий Thallium	16/140 мг/кг (8/70*)
Промзона Акташского ГМП Industrial zone of the Aktash MME	Ртуть Mercury	290/2000 мг/кг (138/952)
Промзона рудника «Калгуты» Industrial zone of the «Kalguty» mine	Молибден Molybdenum	36/150 мг/кг (3,6/15)
Автобаза в г. Горно-Алтайске Motor depot in Gorno-Altaiisk	Свинец Lead	75/300 мг/кг (2,3/9,4)
Окраина с. Кызыл-Таш Suburbs of the v. Kyzyl-Tash	ГХЦГ GHCG	25/692 мг/кг (250/6920)

Минимальные уровни содержания индикаторов проявлены в транслирующих загрязнение природных средах – в атмосферном воздухе, речных и подземных водах, промежуточные уровни – в донных отложениях (в условиях активного водообмена) и в грунтовых водах, гидравлически связанных с поверхностью.

Выводы

На основании вышеизложенных данных можно сделать следующие выводы:

1. На территории Республики Алтай проявлен ряд региональных и локальных факторов современного и прошлого загрязнения природной среды, обусловленного трансграничными переносами экотоксикантов и воздействием местных источников локального загрязнения. Их последствия проявлены в виде различных по размерам и интенсивности очагов наложенного химического и радиохимического загрязнения.
2. Наиболее опасными для природной среды и населения региона являются разнообразные ксенобио-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Graney J.R., Edgerton E.S., Landis M.S. Using Pb isotope ratios of particulate matter and epiphytic lichens from the Athabasca Oil Sands Region in Alberta, Canada to quantify local, regional, and global Pb source contributions // *Science of the Total Environment*. – 2019. – V. 654. – P. 1293–1304.
2. Cronmiller J.G., Noble B.F. The discontinuity of environmental effects monitoring in the Lower Athabasca region of Alberta, Canada: Institutional challenges to long-term monitoring and cumulative effects management // *Environmental Reviews*. – 2018. – V. 26. – Iss. 2. – P. 169–180.
3. Peckham M.A., Gustin M.S., Weisberg P.J. Assessment of the Suitability of Tree Rings as Archives of Global and Regional Atmospheric Mercury Pollution // *Environmental Science and Technology*. – 2019. – V. 53. – Iss. 7. – P. 3663–3671.
4. Integrated regional ecological risk assessment of multiple metals in the soils: A case in the region around the Bohai Sea and the Yellow Sea / Y. Shi, X. Xu, Q. Li, M. Zhang, J. Li, Y. Lu, R. Liang, X. Zheng, X. Shao // *Environmental Pollution*. – 2018. – V. 242. – P. 288–297.
5. Geochemical distribution of major and trace elements in agricultural soils of Castilla-La Mancha (central Spain): finding criteria for baselines and delimiting regional anomalies / S. Bravo, E. García-Ordiales, F.J. García-Navarro, J.Á. Amorós, C. Pérez-de-los-Reyes, R. Jiménez-Ballesta, J.M. Esbri, E.M. García-Noguero, P. Higuera // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2019. – V. 26. – Iss. 4. – P. 3100–3114.
6. Evaluation of geochemical baselines and metal enrichment factor values through high ecological quality reference points: a novel methodological approach / R. Selvaggi, B. Damianić, E. Goretti, M. Pallottini, C. Petroselli, B. Moroni, G. La Porta, D. Cappelletti // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – V. 27. – Iss. 1. – P. 930–940.
7. Geochemical and magnetic properties of sediments as pollution indicators. Case study: Suquia river, Córdoba, Argentina / L.D. Sepúlveda, K.L. Lecomte, A.I. Pasquini, E.G. Mansilla, M.A.E. Chaparro // *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. – 2019. – V. 36. – P. 183–194.
8. Savichev O.G., Paromov V.V. Chemical composition of glacial meltwaters and river waters within the Aktru river basin (Gornyi Altai) // *Geography and Natural Resources*. – 2013. – V. 34. – № 4. – P. 364–370.
9. Индикация компонентами природной среды трансграничного переноса загрязняющих веществ на территорию Горного Алтая / Ю.В. Робертус, В.Н. Удачин, Л.П. Рихванов, А.В. Кивацкая, Р.В. Любимов, Д.В. Юсупов // *Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов*. – 2016. – Т. 327. – № 9. – С. 39–48.

тики – долгоживущие техногенные радионуклиды, компоненты ракетных топлив и их производные, хлорорганические пестициды и их метаболиты, а из природных загрязнителей – радон и тяжелые металлы, особенно ртуть.

3. Информативными средами для изучения прошлых трансграничных переносов (выпаждений) загрязняющих веществ на территории республики являются стратифицированные природные образования (годовые кольца деревьев, ледники, донные отложения водоемов, лишайники и др.), а текущего загрязнения – приземная атмосфера, снежный покров, в меньшей степени почвы и поверхностные воды.
4. Выявленные приоритетные индикаторы специфики и интенсивности наложенного загрязнения химическими элементами и веществами могут применяться как для установления зон воздействия региональных и локальных факторов, так и при мониторинге состояния природной среды региона.
10. Павлова К.С. Проблемы туристско-рекреационного развития Горного Алтая // *Рекреационная география и инновации в туризме: Матер. II Всерос. науч.-практ. конф. с межд. участ.* – Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочава СО РАН, 2014. – С. 220–222.
11. Особенности распределения химических элементов в талой воде ледника Большой Актру (Горный Алтай) / Л.П. Рихванов, Ю.В. Робертус, А.В. Таловская, Р.В. Любимов, А.Ю. Шатилов // *Известия ТПУ*. – 2008. – Т. 313. – № 1. – С. 97–103.
12. Страховенко В.Д., Маликова И.Н., Щербов Б.Л. Распределение ртути в компонентах окружающей среды Сибири // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2012. – Т. 20. – № 1. – С. 117–123.
13. Робертус Ю.В., Рихванов Л.П., Соктоев Б.Р. Особенности химического состава солевых отложений подземных питьевых вод Республики Алтай // *Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов*. – 2014. – Т. 324. – № 1. – С. 190–194.
14. Экологические и медико-биологические последствия воздействия ядерных испытаний на территорию и население Республики Алтай / Н.А. Мешков, Е.Г. Жилыев, Е.А. Вальцева, Л.Л. Галин. – М.: Воениздат, 1999. – 144 с.
15. Робертус Ю.В., Любимов Р.В. Факторы воздействия и экологические последствия ракетно-космической деятельности на территории Республики Алтай // *Двойные технологии*. – 2001. – № 3. – С. 25–27.
16. Кац В.Е. Распределение таллия в компонентах окружающей среды Республики Алтай // *Экология и охрана окружающей среды: Тез. докл. IV Всерос. науч.-практ. конф.* – Рязань, 1994. – С. 139–141.
17. Сакладов А.С. Характер и масштабы влияния на окружающую среду отходов горнодобывающих предприятий Республики Алтай: автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. – Томск, 2008. – 22 с.
18. Кивацкая А.В. Эколого-геохимические последствия кучного выщелачивания золота (на примере ОАО «Рудник "Веселый"», Республика Алтай): автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. – Томск, 2006. – 22 с.
19. Ситникова В.А. Оценка геоэкологического состояния компонентов окружающей среды на территории агломерации города Горно-Алтайска: автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. – Томск, 2018. – 22 с.
20. Павлова К.С. Оценка геоэкологических последствий массового неорганизованного отдыха на территории Катунского рекреационного района (Республика Алтай): автореф. дис. ... канд. геогр. наук. – Барнаул, 2015. – 19 с.
21. Куликова-Хлебникова Е.Н. Хлорорганические пестициды в природных средах на территории Республики Алтай: автореф. дис. ... канд. геогр. наук. – Томск, 2013. – 19 с.

Поступила 05.08.2020 г.

Информация об авторах

Робертус Ю.В., кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт водных и экологических проблем СО РАН.

Рихванов Л.П., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

UDC 550.84.09

CHEMICAL ELEMENTS AND SUBSTANCES – INDICATORS OF ENVIRONMENTAL POLLUTION IN THE ALTAI REPUBLIC

Yuriy V. Robertus¹,
ariocol@mail.gorny.ru

Leonid P. Rikhvanov²,
rikhvanov@tpu.ru

¹ Institute for Water and Environmental Problems SB RAS,
1, Molodezhnaya street, Barnaul, 656038, Russia.

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

Relevance of the work is determined by the need to identify and use for scientific and practical purposes priority indicators of regional and local pollution of chemical elements and substances of natural environment components on the territory of the Altai Republic.

The main aim of the research is to establish associations of chemical pollutants of the natural environment, to study the features of their behavior in natural environments and stratified natural formations, to identify priority indicators of areas and zones of imposed chemical pollution in the region.

Methods: collection, generalization and comprehensive analysis of data contained in published and stock materials of scientific and industrial organizations for the assessment of the ecological and geochemical situation on the territory of the Altai Republic and adjacent regions, processing of systematized data by methods of applied statistics.

Results. Regional and local factors of negative impact on the natural environment of the Altai Republic were described. The environmental consequences of current and past environmental pollution were given. The high information content of stratified natural formations in the study of past pollution was set. The main associations of ecotoxicants of chemical nature typical for the region were identified. The features of pollution of natural environment components during cross-border transfers of pollutants and when exposed to local sources were revealed. Natural environments that are representative for the study of superimposed pollution, as well as chemical elements and substances that are indicators of anthropogenic pollution were identified. Concentrations of priority indicators in areas of snow and soil contamination exceeding environmental and hygiene standards were established. The author made the conclusion on the greatest danger to the natural environment of the region of xenobiotics represented by technogenic radionuclides, components of rocket fuels, and organochlorine pesticides.

Key words:

Altai Republic, natural environment, sources of pollution, chemical elements, substances, indicators.

REFERENCES

1. Graney J.R., Edgerton E.S., Landis M.S. Using Pb isotope ratios of particulate matter and epiphytic lichens from the Athabasca Oil Sands Region in Alberta, Canada to quantify local, regional, and global Pb source contributions. *Science of the Total Environment*, 2019, vol. 654, pp. 1293–1304.
2. Cronmiller J.G., Noble B.F. The discontinuity of environmental effects monitoring in the Lower Athabasca region of Alberta, Canada: Institutional challenges to long-term monitoring and cumulative effects management. *Environmental Reviews*, 2018, vol. 26, Iss. 2, pp. 169–180.
3. Peckham M.A., Gustin M.S., Weisberg P.J. Assessment of the Suitability of Tree Rings as Archives of Global and Regional Atmospheric Mercury Pollution. *Environmental Science and Technology*, 2019, vol. 53, Iss. 7, pp. 3663–3671.
4. Shi Y., Xu X., Li Q., Zhang M., Li J., Lu Y., Liang R., Zheng X., Shao X. Integrated regional ecological risk assessment of multiple metals in the soils: A case in the region around the Bohai Sea and the Yellow Sea. *Environmental Pollution*, 2018, vol. 242, pp. 288–297.
5. Bravo S., García-Ordiales E., García-Navarro F.J., Amorós J.Á., Pérez-de-los-Reyes C., Jiménez-Ballesta R., Esbri J.M., García-Noguero E.M., Higuera P. Geochemical distribution of major and trace elements in agricultural soils of Castilla-La Mancha (central Spain): finding criteria for baselines and delimiting regional anomalies. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, vol. 26, Iss. 4, pp. 3100–3114.
6. Selvaggi R., Damianić B., Goretti E., Pallottini M., Petroselli C., Moroni B., La Porta G., Cappelletti D. Evaluation of geochemical baselines and metal enrichment factor values through high ecological quality reference points: a novel methodological approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, vol. 27, Iss. 1, pp. 930–340.
7. Sepúlveda L.D., Lecomte K.L., Pasquini A.I., Mansilla E.G., Chaparro M.A.E. Geochemical and magnetic properties of sediments as pollution indicators. Case study: Suquia river, Córdoba, Argentina. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 2019, vol. 36, pp. 183–194.
8. Savichev O.G., Paromov V.V. Chemical Composition of Glacial Meltwaters and River Waters within the Aktru River Basin (Gorny Altai). *Geography and Natural Resources*, 2013, vol. 34, no. 4, pp. 364–370.
9. Robertus Y. V., Udachin V.N., Rikhvanov L. P., Kivatskaya A.V., Lubimov R.V., Yjsupov D.V. Indication of the natural environment components of cross-border transport of pollutants to the territory of Gorny Altai. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 9, pp 39–48. In Rus.
10. Pavlova K. S. Problemy turistsko-rekreatsionnogo razvitiya Gornogo Altaya [Problems of tourist and recreational development of the Gorny Altai]. *Rekreatsionnaya geografiya i innovatsii v turizme. Materialy vtoroy Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Recreational geography and innovations in tourism. Proc. of the second all-Russian scientific conference with international participation]. Irkutsk, Sochava Institute of geography SB RAS Publ. House, 2014. pp. 220–222.
11. Rikhvanov L. P., Robertus Y. V., Talovskaya A. V., Lubimov R.V., Shatilov A. Y. Features of distribution of chemical elements in melt water of the glacier Big Aktru (Gorny Altai). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2008, vol. 313, no. 1, pp. 97–103. In Rus.
12. Strahovenko V.D., Malikova I.N., Shcherbov B.L. Distribution of mercury in the components of the Siberian environment.

- Chemistry for sustainable development*, 2012, vol. 20, no. 1, pp. 117–123. In Rus.
13. Robertus Y.V., Rikhvanov L.P., Soktoev B.R. Features of the chemical composition of salt deposits of underground drinking water of the Altai Republic. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo assets Engineering*, 2014, vol. 324, no. 1, pp. 190–194. In Rus.
 14. Meshkov N.A., Zhilyaev E.G., Valtseva E.A., Galin L.L. *Ekologicheskie i mediko-biologicheskie posledstviya vozdeystviya yadernykh ispytaniy na territoriyu i naselenie Respubliki Altay* [Ecological and medico-biological consequences of the impact of nuclear tests on the territory and population of the Altai Republic]. Moscow, Voenizdat Publ., 1999. 144 p.
 15. Robertus Y.B., Lubimov R.V. Impact factors and environmental consequences of rocket and space activities on the territory of the Altai Republic. *Double technologies*, 2001, no. 3, pp 25–27. In Rus.
 16. Kats V.E. Raspredelenie talliya v komponentakh okruzhayushchey sredy Respubliki Altay [Distribution of thallium in environmental components of the Altai Republic]. *Ekologiya i okhrana okruzhayushchey sredy. Tezisy dokladov IV Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Ecology and environmental protection. Abstracts of the fourth all-Russian scientific and practical conference]. Ryazan, 1994. pp. 139–141.
 17. Sakladov A.S. *Kharakter i masshtaby vliyaniya na okruzhayushchuyu sredu otkhodov gornodobyvayushchikh predpriyatiy Respubliki Altay*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Nature and extent of environmental impact of waste from mining enterprises in the Altai Republic. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2008. 22 p.
 18. Kivatskaya A.V. *Ekologo-geokhimicheskie posledstviya kuchnogo vyshchelachivaniya zolota (na primere OAO «Rudnik Vesely», Respublika Altay)*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Ecological and geochemical consequences of heap leaching of gold (for example, JSC «Vesely Mine», Altai Republic). Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2006. 22 p.
 19. Sitnikova V.A. *Otsenka geoekologicheskogo sostoyaniya komponentov okruzhayushchey sredy na territorii aglomeratsii goroda Gorno-Altayska*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Assessment of the geo-ecological state of environmental components on the territory of the Gorno-Altaysk agglomeration. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2018. 22 p.
 20. Pavlova K.S. *Otsenka geoekologicheskikh posledstviy massovogo neorganizovannogo otdykh na territorii Katunskogo rekreatsiionnogo rayona (Respublika Altay)*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk. [Assessment of geo-ecological consequences of mass unorganized recreation on the territory of the Katun recreational district (Altai Republic). Cand. Diss. Abstract]. Barnaul, 2015. 19 p.
 21. Kulikova-Khlebnikova E.N. *Khlororganicheskie pestitsidy v prirodnykh sredakh na territorii Respubliki Altay*. Avtoreferat Kand. nauk [Organochlorine pesticides in natural environments on the territory of the Republic of Altai. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2013. 19 p.

Received: 5 August 2020.

Information about the authors

Yuriy V. Robertus, Cand. Sc., leading researcher, Institute for Water and Environmental Problems SB RAS.

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

УДК 004.9+543.08+543.422.7

АГРЕГИРОВАНИЕ ПРЕДПОЧТЕНИЙ ПРИ ВЫБОРЕ ЦВЕТОВОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ЦИФРОВОГО ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СОСТАВА ВЕЩЕСТВ

Муравьев Сергей Васильевич¹,
muravyov@tpu.ru

Спиридонова Анна Сергеевна¹,
spiridonova@tpu.ru

Емельянова Екатерина Юрьевна¹,
zeta@tpu.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность исследования обусловлена тем, что при количественном определении состава веществ все большую популярность приобретает цифровой цветометрический анализ. Это оптический аналитический метод, в котором первичным измерительным преобразователем является оптод, полученный из реагентов, иммобилизованных в твердотельную матрицу. При взаимодействии с определяемым компонентом в пробе оптод изменяет цвет; интенсивность окраски оптода пропорциональна количеству определяемого компонента. Полученный таким образом аналитический сигнал необходимо оцифровать и представить в одном из существующих цветовых пространств для формирования значения измеряемой величины. В научно-технической литературе не существует обоснованных рекомендаций, которые позволяли бы на систематической основе выбирать наиболее подходящее для конкретных требований цветовой модели для организации цифрового цветометрического анализа, которая для заданного набора аналитов обеспечивает наилучшие значения характеристик построенных для них градуировочных зависимостей аналитических сигналов.

Цель: способствовать решению проблемы выбора такой цветовой модели для организации цифрового цветометрического анализа, которая для заданного набора аналитов обеспечивает наилучшие значения характеристик построенных для них градуировочных зависимостей аналитических сигналов.

Объекты: используемые при цифровом описании цвета стандартные цветовые модели RGB, HSL, XYZ и $L^*a^*b^*$. В качестве определяемых веществ были использованы тяжелые металлы: серебро, медь, железо, кобальт, хром, никель и сумма тяжелых металлов.

Методы. Предложен и экспериментально обоснован с помощью агрегирования предпочтений метод выбора стандартной системы (модели) представления цвета, обеспечивающей проведение цифрового цветометрического анализа с наилучшими возможными значениями набора характеристик градуировочных зависимостей получаемых аналитических сигналов.

Результаты. Метод позволяет выбирать стандартную цветовую модель, наилучшим образом подходящую для проведения цифрового цветометрического анализа, что, в свою очередь, способствует повышению достоверности цифрового цветометрического анализа.

Ключевые слова:

Цифровой цветометрический анализ, агрегирование предпочтений, стандартная цветовая модель, градуировочная зависимость, цветометрическая шкала.

Введение

Цифровой цветометрический анализ (ЦЦА) – это оптический аналитический метод, в котором первичным измерительным преобразователем является оптод, полученный из реагентов, иммобилизованных в твердотельную матрицу [1, 2]. При взаимодействии с определяемым компонентом в пробе оптод изменяет цвет; интенсивность окраски оптода пропорциональна количеству определяемого компонента. Полученный таким образом аналитический сигнал необходимо оцифровать и представить в одном из существующих цветовых пространств для дальнейшей обработки и формирования значения измеряемой величины [2].

ЦЦА на основе различного типа колориметрических сенсоров широко и успешно применяется при экспресс-определении ионов тяжелых металлов и других неорганических и органических веществ в полевых или производственных условиях [3–14]. При изготовлении твердотельной матрицы для колориметрических сенсоров используются: целлюлоза

(в частности, бумага), ионообменные волокна, силикагели, пенополиуретаны и другие полимерные материалы. В последнее десятилетие все чаще применяются массивы колориметрических сенсоров, позволяющих проводить экспресс-анализ одновременно нескольких определяемых веществ [12]. Популярность ЦЦА растет, т. к. изменение цвета может быть оценено с помощью легко доступных средств, таких как смартфон, сканер, цифровая видео- или фотокамера. Многочисленные реализации вариантов ЦЦА (например, [3–7]) показывают, что характеристики их точности и прецизионности сопоставимы с характеристиками традиционных спектрофотометрических методов при явном превосходстве по показателям стоимости, быстродействия и весогабаритов.

При цифровом описании цвета используют различные стандартные цветовые модели, отличающиеся физическими способами воспроизведения цвета: RGB, HSL, XYZ, $L^*a^*b^*$ и др. [15]. Цветовая модель задает соответствие между воспринимаемыми человеком цветами и цветами, формируемыми на устройствах вывода изображений. Она позволяет математически

описать определенные области видимого спектра посредством смешивания нескольких основных цветов, число которых обычно выбирается равным трем. Основные цвета разбиваются на оттенки по яркости (от темного к светлому), и каждой градации яркости присваивается цифровое значение (например, самой темной – 0, самой светлой – 255). Таким образом, любой цвет можно разложить на оттенки основных цветов и обозначить его набором цифр – цветовых координат. При этом можно задавать трехмерное (по числу основных цветов) цветовое координатное пространство, в котором каждый конкретный цвет представляется точкой.

Разные авторы используют разные стандартные системы представления цвета при решении своих задач цветометрических измерений, например, [16, 17]. Однако в научно-технической литературе не существует обоснованных рекомендаций, которые позволяли бы на систематической основе выбирать наиболее подходящую для конкретных требований цветовую модель. Цель данной статьи – способствовать решению этой проблемы путем выбора такой цветовой модели для организации ЦЦА, которая для заданного набора анализов обеспечивает наилучшие значения характеристик построенных для них градуировочных зависимостей аналитических сигналов.

Агрегирование предпочтений

Поставленную цель можно достичь, решая задачу многокритериального выбора методом агрегирования предпочтений [18]. Введем необходимые термины и обозначения.

Пусть задано множество m ранжирований $\Lambda(m, n) = \{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m\}$ n объектов (альтернатив) из множества $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$. Множество ранжирований $\Lambda(m, n)$ будем называть *профилем предпочтения*, где каждое *ранжирование* имеет вид цепочки

$$\lambda_k = (a_1 \succ a_2 \succ \dots \sim a_s \sim a_t \succ \dots \sim a_n), k=1, \dots, m$$

и задает отношение предпочтения на множестве A . Ранжирование λ_k задается указанием некоторого признака q_k из списка $Q = \{q_1, q_2, \dots, q_m\}$, по которому каждая пара элементов из A находится друг с другом в отношении *строгого предпочтения* ρ , т. е. $a_i \succ_{q_k} a_j$, или в отношении *толерантности* τ , т. е. $a_i \sim_{q_k} a_j$.

Агрегировать m предпочтений, заданных на множестве n альтернатив, означает определить единственное отношение предпочтения β , называемое ранжированием консенсуса, которое обеспечивает между ранжированиями исходного профиля наилучший компромисс. В качестве ранжирования консенсуса будем использовать ранжирование Кемени [19], представляющее собой такой линейный порядок β альтернатив, что расстояние $D(\beta, \Lambda)$ (определенное в терминах числа парных несоответствий между ранжированиями) от β до ранжирований исходного профиля Λ минимально для всех возможных строгих порядков (перестановок) альтернатив.

Ранжирование Кемени может быть *неединственным* ранжированием консенсуса. Для преодоления этого недостатка и приведения множества ранжирований консенсуса $V = \{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N\}$ к единственному итоговому ранжированию консенсуса β_{fin} будем использовать следующее правило свертки [20]. Пусть ранг r_i^k – это позиция альтернативы a_i в ранжировании консенсуса $\beta_k \in V, k=1, \dots, N$. Пусть также полный ранг r_i альтернативы a_i определяется как $r_i = \sum_{k=1}^N r_i^k$. Тогда для всех $i < j, i, j=1, \dots, n$, выполняются импликации

$$(r_i < r_j \Rightarrow a_i \succ a_j) \wedge (r_i = r_j \Rightarrow a_i \sim a_j), \quad (1)$$

где отношения строгого предпочтения \succ и толерантности \sim принадлежат единственному итоговому ранжированию консенсуса β_{fin} .

Для нахождения ранжирования консенсуса будем использовать рекурсивный алгоритм собственной разработки RECURSALL, реализующий рекурсивный метод ветвей и границ, позволяющий находить все возможные ранжирования консенсуса для заданного исходного профиля предпочтений [19].

Модели представления цвета

Дадим краткую характеристику наиболее часто используемым при обработке цветометрических данных цветовых моделей. Подробное их описание можно найти в [15, 21].

Модель RGB. В ее основе лежит воспроизведение любого цвета путем сложения трех основных цветов: красного (Red), зеленого (Green) и синего (Blue). Эту модель относят к классу аддитивных моделей. В модели RGB каждый основной цвет характеризуется интенсивностью (яркостью), которая может принимать 256 значений – от 0 до 255. Цвета можно смешивать в различных пропорциях, изменяя яркость каждой составляющей.

Особенностью модели является зависимость воспроизведения цвета от характеристик устройств вывода изображений. По этой причине цвета одного и того же изображения могут различаться на разных компьютерных мониторах. Данная модель применяется для описания цвета в проходящем или излучаемом свете.

Модель XYZ. В 1931 г. Международной комиссией по освещению (МКО, International Commission on Illumination, CIE) была разработана стандартная цветовая система XYZ на основе зрительных возможностей наблюдателя, которые были изучены и зафиксированы в ходе проведения длительных исследований человеческого зрения. В модели XYZ реальные цвета были заменены тремя не воспроизводимыми цветами, условно названными X, Y и Z, которые были стандартизированы по длине волны. Основной ее недостаток заключается в том, что расстояние между двумя точками этого цветового пространства не соответствует зрительному восприятию различия цветов.

*Модель L*a*b*.* была разработана для устранения нелинейности пространства XYZ с точки зрения че-

ловеческого восприятия. Координата L означает светлоту (в диапазоне от 0 до 100 %), координата a обозначает позицию между зеленым и красным, координата b – между синим и желтым цветами. Яркость в этой модели не связана с цветом, поэтому с ее помощью удобно регулировать контраст, резкость и другие параметры изображения независимо от цвета. Ее используют в основном в обработке изображений и для их конвертации из одной цветовой модели в другую без потерь. Является аппаратно-независимой и определяет цвета без учета индивидуальных особенностей устройства (принтера, монитора и т. п.).

Модель HSL опирается на интуитивные понятия тона, насыщенности и светлоты. Цветовой тон (Hue) позволяет различать основные цвета, такие как красный, зеленый, синий, и изменяется от 0° до 360° (каждое значение соответствует одному цвету). Насыщенность (Saturation) цвета показывает, насколько данный цвет отличается от монохроматического («чистого») излучения того же светового тона, характеризует степень ослабления (разбавления) данного цвета белым и изменяется от 0 до 100 %. Светлота (Lightness) – различимость участков, сильнее или слабее отражающих свет – изменяется от 0 до 100 % (от черного к белому). Получила распространение в областях, связанных с созданием цветных покрытий (лакокрасочная, полиграфическая и др. отрасли).

Обоснование выбора модели представления цвета

Целью выбора является наиболее предпочтительная цветовая модель a из множества цветковых моделей $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$, которая для заданного набора аналитов (определяемых веществ) $\{Me_1, Me_2, \dots, Me_p\}$ обеспечивает наилучшие значения характеристик $\{q_1, q_2, \dots, q_m\}$ построенных для них градуировочных зависимостей (ГЗ) аналитических сигналов $Y = dE = f(C)$, где dE – цветовое различие, C – концентрация аналита.

Применим метод агрегирования предпочтений (раздел «Агрегирование предпочтений»), который применительно к задаче выбора цветовой модели будет состоять из следующих шагов.

Шаг 1. Для каждого аналита $Me_l, l=1, \dots, p$, выполняем шаги 2–4 (рис. 1).

Шаг 2. Построение профиля предпочтения Λ_l , т. е. ранжирований элементов множества A по каждой из характеристик $q_k, k=1, \dots, m$, по следующему правилу: пара моделей a_i и a_j будет находиться в бинарном отношении $a_i > a_j$ или $a_i < a_j$, или $a_i \sim a_j$ по характеристике q_k , если соответствующие пары значений v_i и v_j характеристики q_k состоят в бинарном отношении $v_i < v_j$ или $v_i > v_j$, или $v_i = v_j$, т. е.:

$$v_i \underset{q_k}{\geq} v_j \Leftrightarrow a_i \underset{q_k}{\geq} a_j, \quad (2)$$

Шаг 3. Нахождение для профиля Λ_l ранжирований консенсуса $V_l = \{\beta_1, \dots, \beta_N\}$ по правилу Кемени с помощью алгоритма RECURSALL.

Шаг 4. Определение с помощью правила свертки (1) итогового ранжирования консенсуса β_{finl} .

Шаг 5. Формирование профиля предпочтений $\Lambda^* = \{\beta_{fin1}, \beta_{fin2}, \dots, \beta_{finp}\}$, состоящего из итоговых ранжирований консенсуса, полученных для p аналитов.

Шаг 6. Нахождение для профиля Λ^* ранжирований консенсуса V^* по правилу Кемени.

Шаг 7. Определение с помощью правила свертки (1) итогового ранжирования консенсуса β^*_{fin} . Крайняя левая альтернатива a в β^*_{fin} является наилучшей цветовой моделью.

В дальнейшем изложении в качестве аналитов будем рассматривать следующие семь металлов: Me_1 – серебро Ag (I), Me_2 – медь Cu (II), Me_3 – железо Fe (II), Me_4 – кобальт Co (II), Me_5 – хром Cr (VI), Me_6 – никель Ni (II) и Me_7 – сумма тяжелых металлов Σ_{Me} .

Множество A цветковых моделей представлено следующим образом: a_1 – RGB, a_2 – $L^*a^*b^*$, a_3 – XYZ и a_4 – HSL.

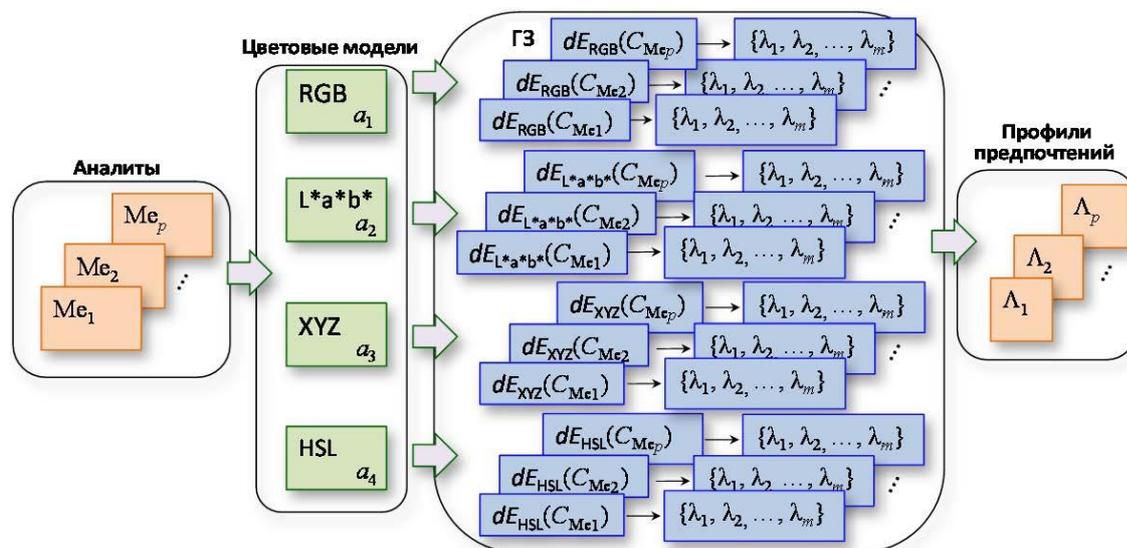


Рис. 1. Получение профилей предпочтений Λ_l для соответствующих аналитов Me_l
 Fig. 1. Obtaining preference profiles Λ_l for appropriate analytes Me_l

Характеристики градуировочных зависимостей аналитических сигналов

Ниже дано краткое описание шести типичных характеристик q_1, q_2, \dots, q_6 градуировочных зависимостей аналитических сигналов, которые будем использовать при выборе цветовой модели.

Коэффициент детерминации R^2 (характеристика q_1) показывает, на сколько процентов изменение аналитического сигнала учтено в модели и обусловлено влиянием на него концентрации определяемого металла; рассчитывается по формуле:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2},$$

где \hat{Y}_i – рассчитанные по уравнению градуировочной зависимости значения аналитического сигнала; \bar{Y} – среднее значение измеренного аналитического сигнала; n – число измерений.

Коэффициент детерминации принимает значения от 0 до 1. Чем ближе его значение к 1, тем сильнее зависимость аналитического сигнала Y от концентрации C определяемого компонента. Если $R^2 \geq 50\%$, то градуировочная зависимость считается приемлемой. При сравнении двух градуировочных зависимостей коэффициент R^2 не может применяться, если у одной из зависимостей коэффициент линейной аппроксимации $b=0$ (уравнение (3)). Другие рассматриваемые ниже характеристики свободны от этого недостатка.

Коэффициент корреляции r (характеристика q_2) показывает близость наблюдений к градуировочной зависимости и определяется по формуле:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}) \cdot (Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}},$$

где C_i – концентрация компонента; \bar{C} – среднее значение концентрации компонента; Y_i – измеренные значения аналитического сигнала.

Остаточное стандартное отклонение (характеристика q_3) рассчитывается по формуле:

$$S_{oc} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - Y_i) / (n - k)},$$

где k – число параметров модели аппроксимации (для линейной зависимости $k=2$).

Чем меньше остаточное СКО, тем точнее полученная модель.

Средняя относительная погрешность аппроксимации (характеристика q_4):

$$\bar{\delta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |(Y_i - \hat{Y}_i) / Y_i| \cdot 100.$$

Если $(6-7)\% \leq \bar{\delta} \leq (12-15)\%$, то качество ГЗ считается приемлемым.

Диапазон линейности (характеристика q_5) показывает наличие прямой пропорциональной зависимости аналитического сигнала от концентрации определяемого компонента.

Предел обнаружения (характеристика q_6) показывает минимальное содержание определяемого вещества в пробе; рассчитывается по формуле:

$$C_{min} = 3s_0 / a,$$

где a – коэффициент линейной аппроксимации градуировочной зависимости (тангенс угла наклона градуировочной зависимости); s_0 – стандартное отклонение фонового сигнала (при $C=0$ мг/л).

Экспериментальные исследования

Для проведения исследований подготовили пластинки размером 6,0×8,0 мм из полиметакрилатной матрицы (ПММ), полученной по методике [1]. Для получения полиметакрилатного оптода в статическом режиме проводили иммобилизацию аналитических реагентов (табл. 1) в полиметакрилатную матрицу. Для этого ПММ выдерживали в водных, водно-органических или органических растворах реагентов в течение 5–15 минут. После иммобилизации реагента матрица остается неокрашенной и прозрачной. Подробное описание иммобилизации реагентов приведено в [1, 2].

Для определения содержания исследуемого компонента необходимо иметь цветометрическую шкалу, состоящую из нескольких опорных оптодов, цвета которых соответствует известным значениям концентрации определяемого компонента. Известные значения формировались приготовлением растворов с использованием государственных стандартных образцов (ГСО), произведенных ООО «Экоаналитика» (Ag (I) – 8204-025, Cu (II) – 7763-2000, Fe (II) – 7766-2000, Co (II) – 7784-2000, Cr (VI) – 7781-2000, Ni (II) – 7785-2000) с заданными концентрациями исследуемых металлов, в которые помещались оптоды.

Таблица 1. Цветометрические реагенты для определения аналитов

Table 1. Colorimetric reagents for analyte determination

Определяемое вещество Determined substance	Иммобилизуемый аналитический реагент Immobilized analytical reagent	Цвет оптода Optode color
Ni (II)	1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN)	малиновый crimson
Co (II, III)		зеленый green
ΣMe		красно-малиновый red-crimson
Cu (II)	диэтилдитиокарбаминат свинца lead diethyldithiocarbamate	желто-коричневый yellow-brown
Fe (II, III)	2,2'-дипиридил 2,2'-dipyridyl	красный red
	1,10-фенантролин 1,10-phenanthroline	оранжевый orange
Cr (VI)	1,5-дифенилкарбазида (ДФК) 1,5-diphenylcarbazine (DPC)	красно-фиолетовый red-violet
Ag (I)	дитизон dithizon	красно-фиолетовый red-violet

В результате контакта оптоды приобретали окраску в зависимости от концентрации определяемого компонента. Полученные цветометрические шкалы приведены в табл. 2.

Цветометрической шкале соответствует градуировочная зависимость $Y=f(C)$, которая обычно имеет линейный вид:

$$Y = aC + b, \quad (3)$$

где C – концентрация аналита; a и b – коэффициенты линейной аппроксимации; Y – измеренный аналитический сигнал.

Аналитический сигнал вычислялся как цветовое различие $Y=dE$, имеющее смысл функции расстояния между цветами исследуемого оптода и опорного оптода цветометрической шкалы. Для получения координат цвета использовали: для цветовой системы RGB – программное обеспечение цифрового цветометрического анализатора собственной разработки [2], для цветových систем $L^*a^*b^*$, XYZ, HSL – многофункциональный графический редактор Adobe Photoshop.

Цветовое различие dE в зависимости от выбранной системы представления цвета рассчитывали по формулам:

- для цветовой системы RGB:

$$dE_{RGB} = \sqrt{dR^2 + dG^2 + dB^2},$$

где $dR=R-R_0$, $dG=G-G_0$, $dB=B-B_0$ – изменения координат цвета в системе RGB; R , G , B – координаты цвета оптода после контакта с раствором, содержащим определяемый компонент; R_0 , G_0 , B_0 – координаты

цвета оптода после его контакта с раствором сравнения;

- для цветовой системы $L^*a^*b^*$:

$$dE_{L^*a^*b^*} = \sqrt{dL^{*2} + da^{*2} + db^{*2}},$$

где $dL^*=L^*-L_0^*$, $da^*=a^*-a_0^*$, $db^*=b^*-b_0^*$ – изменения координат цвета в системе $L^*a^*b^*$; L^* , a^* , b^* – координаты цвета оптода после его контакта с раствором, содержащим определяемый компонент; L_0^* , a_0^* , b_0^* – координаты цвета оптода после его контакта с раствором сравнения;

- для цветовой системы XYZ:

$$dE_{XYZ} = \sqrt{dX^2 + dY^2 + dZ^2},$$

где $dX=X-X_0$, $dY=Y-Y_0$, $dZ=Z-Z_0$ – изменения координат цвета в системе XYZ; X , Y , Z – координаты цвета оптода после контакта с раствором, содержащим определяемый компонент; X_0 , Y_0 , Z_0 – координаты цвета оптода после его контакта с раствором сравнения;

- для цветовой системы HSL:

$$dE_{HSL} = \sqrt{dH^2 + dS^2 + dL^2},$$

где $dH=H-H_0$, $dS=S-S_0$, $dL=L-L_0$ – изменения координат цвета в системе HSL; H , S , L – координаты цвета оптода после контакта с раствором, содержащим определяемый компонент; H_0 , S_0 , L_0 – координаты цвета оптода после его контакта с раствором сравнения.

По полученным данным построили ГЗ цветового различия от концентрации определяемого металла для исследуемых цветových моделей (рис. 2–8).

Таблица 2. Цветометрические шкалы для определения аналитов

Table 2. Colorimetric scales for analyte determination

Аналит Me; Analyte Me,	Цветометрическая шкала Colorimetric scale									
Ag (I)	Опорные оптоды Reference optodes									
	$C, \text{ мг/л/mg L}^{-1}$	0,000	0,024	0,050	0,074	0,100	0,124	0,150	0,174	0,200
Cu (II)	Опорные оптоды Reference optodes								–	–
	$C, \text{ мг/л/mg L}^{-1}$	0,00	0,05	0,10	0,30	0,50	0,70	1,00	–	–
Fe (II)	Опорные оптоды Reference optodes									–
	$C, \text{ мг/л/mg L}^{-1}$	0,0	0,1	0,3	0,7	1,0	2,0	3,0	5,0	–
Co (II)	Опорные оптоды Reference optodes						–	–	–	–
	$C, \text{ мг/л/mg L}^{-1}$	0,00	0,05	0,10	0,25	0,50	–	–	–	–
Cr (VI)	Опорные оптоды Reference optodes								–	–
	$C, \text{ мг/л/mg L}^{-1}$	0,00	0,05	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00	–	–
Ni (II)	Опорные оптоды Reference optodes							–	–	–
	$C, \text{ мг/л/mg L}^{-1}$	0,00	0,05	0,10	0,30	0,50	1,00	–	–	–
Σ_{Me}	Опорные оптоды Reference optodes							–	–	–
	$C, \text{ мг/л/mg L}^{-1}$	0,00	0,01	0,05	0,10	0,500	0,70	–	–	–

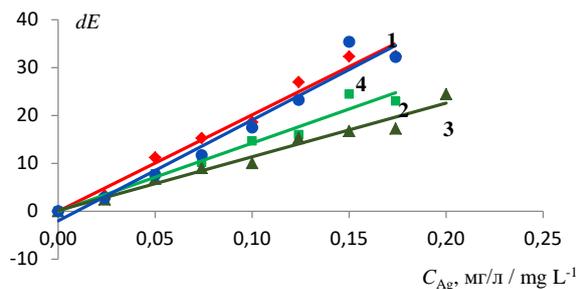


Рис. 2. Градуировочные зависимости цветового различия от концентрации Ag (I) для исследуемого набора цветковых моделей: 1 – $dE_{RGB} = -0,02 + 202 \cdot C$; 2 – $dE_{L^*a^*b^*} = -0,013 + 143 \cdot C$; 3 – $dE_{XYZ} = 0,15 + 112 \cdot C$; 4 – $dE_{HSL} = -2 + 211 \cdot C$

Fig. 2. Calibration dependences of color difference on Ag (I) concentration for the studied set of color models: 1 – $dE_{RGB} = -0,02 + 202 \cdot C$; 2 – $dE_{L^*a^*b^*} = -0,013 + 143 \cdot C$; 3 – $dE_{XYZ} = 0,15 + 112 \cdot C$; 4 – $dE_{HSL} = -2 + 211 \cdot C$

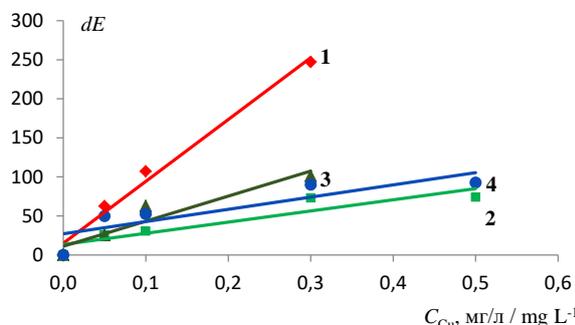


Рис. 3. Градуировочные зависимости цветового различия от концентрации Cu (II) для исследуемого набора цветковых моделей: 1 – $dE_{RGB} = 15 + 792 \cdot C$; 2 – $dE_{L^*a^*b^*} = 13 + 143 \cdot C$; 3 – $dE_{XYZ} = 11 + 320 \cdot C$; 4 – $dE_{HSL} = 27 + 156 \cdot C$

Fig. 3. Calibration dependences of color difference on Cu (II) concentration for the studied set of color models: 1 – $dE_{RGB} = 15 + 792 \cdot C$; 2 – $dE_{L^*a^*b^*} = 13 + 143 \cdot C$; 3 – $dE_{XYZ} = 11 + 320 \cdot C$; 4 – $dE_{HSL} = 27 + 156 \cdot C$

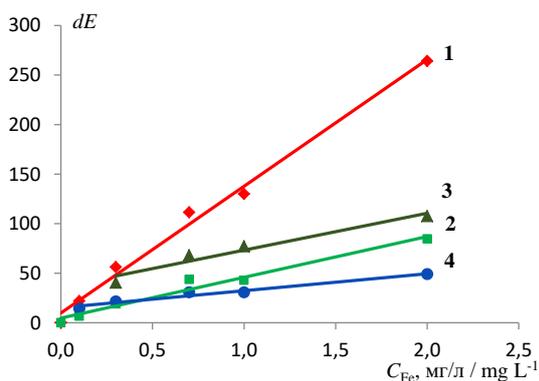


Рис. 4. Градуировочные зависимости цветового различия от концентрации Fe (II) для исследуемого набора цветковых моделей: 1 – $dE_{RGB} = 10 + 128 \cdot C$; 2 – $dE_{L^*a^*b^*} = 5 + 41 \cdot C$; 3 – $dE_{XYZ} = 36 + 37 \cdot C$; 4 – $dE_{HSL} = 15 + 17 \cdot C$

Fig. 4. Calibration dependences of color difference on Fe (II) concentration for the studied set of color models: 1 – $dE_{RGB} = 10 + 128 \cdot C$; 2 – $dE_{L^*a^*b^*} = 5 + 41 \cdot C$; 3 – $dE_{XYZ} = 36 + 37 \cdot C$; 4 – $dE_{HSL} = 15 + 17 \cdot C$

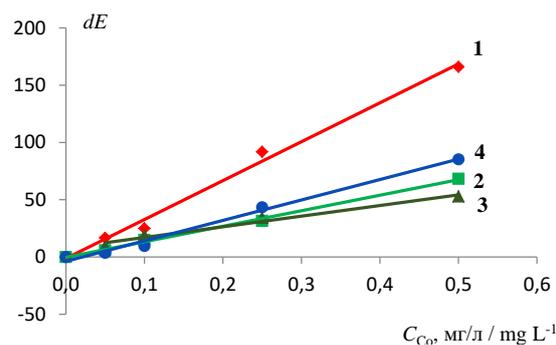


Рис. 5. Градуировочные зависимости цветового различия от концентрации Co (II) для исследуемого набора цветковых моделей: 1 – $dE_{RGB} = -1,3 + 340 \cdot C$; 2 – $dE_{L^*a^*b^*} = -0,3 + 136 \cdot C$; 3 – $dE_{XYZ} = 8 + 93 \cdot C$; 4 – $dE_{HSL} = -4 + 178 \cdot C$

Fig. 5. Calibration dependences of color difference on Co (II) concentration for the studied set of color models: 1 – $dE_{RGB} = -1,3 + 340 \cdot C$; 2 – $dE_{L^*a^*b^*} = -0,3 + 136 \cdot C$; 3 – $dE_{XYZ} = 8 + 93 \cdot C$; 4 – $dE_{HSL} = -4 + 178 \cdot C$

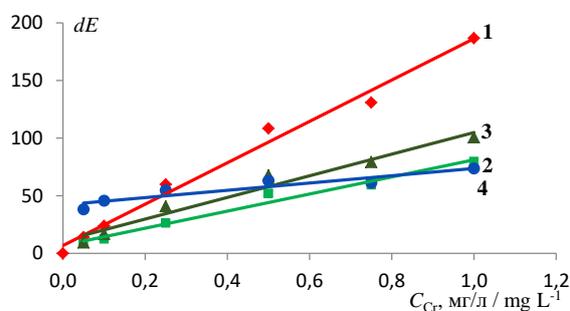


Рис. 6. Градуировочные зависимости цветового различия от концентрации для исследуемого набора цветковых моделей: 1 – $dE_{RGB} = 7 + 179 \cdot C$; 2 – $dE_{L^*a^*b^*} = 7 + 74 \cdot C$; 3 – $dE_{XYZ} = 11 + 94 \cdot C$; 4 – $dE_{HSL} = 42 + 32 \cdot C$

Fig. 6. Calibration dependences of color difference on Cr (VI) concentration for the studied set of color models: 1 – $dE_{RGB} = 7 + 179 \cdot C$; 2 – $dE_{L^*a^*b^*} = 7 + 74 \cdot C$; 3 – $dE_{XYZ} = 11 + 94 \cdot C$; 4 – $dE_{HSL} = 42 + 32 \cdot C$

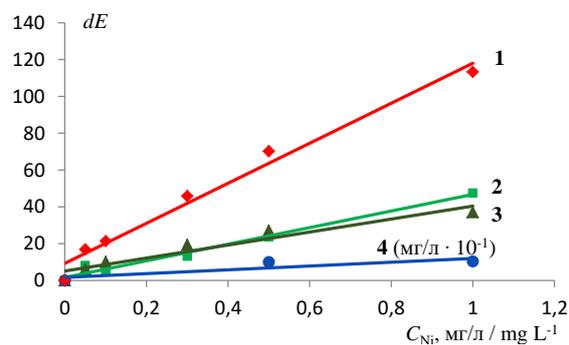


Рис. 7. Градуировочные зависимости цветового различия от концентрации Ni (II) для исследуемого набора цветковых моделей: 1 – $dE_{RGB} = 9 + 109 \cdot C$; 2 – $dE_{L^*a^*b^*} = 2 + 45 \cdot C$; 3 – $dE_{XYZ} = 7 + 32 \cdot C$; 4 ($mg/l \cdot 10^{-1}$) – $dE_{HSL} = 3 + 71 \cdot C$

Fig. 7. Calibration dependences of color difference on Ni (II) concentration for the studied set of color models: 1 – $dE_{RGB} = 9 + 109 \cdot C$; 2 – $dE_{L^*a^*b^*} = 2 + 45 \cdot C$; 3 – $dE_{XYZ} = 7 + 32 \cdot C$; 4 ($mg/l \cdot 10^{-1}$) – $dE_{HSL} = 3 + 71 \cdot C$

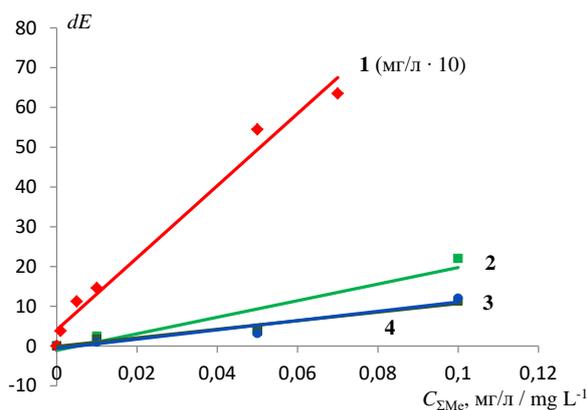


Рис. 8. Градуировочные зависимости цветового различия от концентрации Σ_{Me} для исследуемого набора цветковых моделей: 1 (мг/л·10) – $dE_{RGB}=4+91\cdot C$; 2 – $dE_{L^*a^*b^*}=-1,1+208\cdot C$; 3 – $dE_{XYZ}=-0,1+108\cdot C$; 4 – $dE_{HSL}=-0,6+117\cdot C$

Fig. 8. Calibration dependences of color difference on Σ_{Me} concentration for the studied set of color models: 1 (mg/l·10) – $dE_{RGB}=4+91\cdot C$; 2 – $dE_{L^*a^*b^*}=-1,1+208\cdot C$; 3 – $dE_{XYZ}=-0,1+108\cdot C$; 4 – $dE_{HSL}=-0,6+117\cdot C$

Для каждой цветометрической шкалы были рассчитаны значения характеристик полученных градуировочных зависимостей q_1, q_2, \dots, q_6 при применении

цветовых моделей a_1, a_2, a_3 и a_4 для всех аналитов Me_1, Me_2, \dots, Me_7 . Полученные данные сведены в табл. 3.

В табл. 4 приведены исходные профили предпочтений Λ , сформированные для семи аналитов по данным табл. 3 по формуле (2).

В табл. 5 представлены результаты вычислений ранжирований консенсуса для каждого исходного профиля алгоритмом RECURSALL и применения правила свертки (1) в случаях, когда число оптимальных решений превышало единицу (аналиты Ag (I) и Co (II)).

Из итоговых ранжирований консенсуса, взятых из крайнего правого столбца табл. 5, формируем профиль предпочтений $\Lambda^*=\{\beta_{fin1}, \beta_{fin2}, \dots, \beta_{fin7}\}$. После применения к профилю Λ^* правила Кемени получаем множество B^* , состоящее из двух ранжирований консенсуса $a_1>a_2>a_3>a_4$ и $a_1>a_2>a_4>a_3$. После свертки получаем окончательное ранжирование консенсуса $\beta_{fin}^*=\{a_1>a_2>a_3\sim a_4\}$, откуда следует, что для ЦЦА наиболее приемлемой системой представления цвета является цветовая модель RGB, которая обеспечивает наилучшие значения характеристик градуировочных зависимостей аналитических сигналов для рассмотренного набора из семи аналитов.

Таблица 3. Значения характеристик градуировочных зависимостей

Table 3. Values of characteristics of calibration dependencies

Аналит Analyte	Цветовая модель Color model	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6
Ag (I)	a_1	0,9800	0,9899	1,9	4,90	0,000–0,174	0,006
	a_2	0,9700	0,9849	1,6	2,34	0,000–0,174	0,012
	a_3	0,9712	0,9855	1,4	1,11	0,000–0,200	0,012
	a_4	0,9577	0,9786	2,9	5,65	0,000–0,174	0,005
Cu (II)	a_1	0,9895	0,9947	5,3	0,80	0,0–0,3	0,002
	a_2	0,8519	0,9230	9,3	7,80	0,0–0,5	0,016
	a_3	0,9071	0,9524	12,0	5,61	0,0–0,3	0,006
	a_4	0,7424	0,8616	18,0	12,90	0,0–0,5	0,006
Fe (II)	a_1	0,9920	0,9959	6,6	2,91	0,0–2,0	0,002
	a_2	0,9699	0,9848	6,1	1,90	0,0–2,0	0,030
	a_3	0,9540	0,9767	7,3	1,48	0,3–2,0	0,040
	a_4	0,9664	0,9831	2,8	1,44	0,1–2,0	0,070
Co (II)	a_1	0,9928	0,9964	6,7	4,53	0,0–0,5	0,005
	a_2	0,9972	0,9986	1,7	1,30	0,0–0,5	0,008
	a_3	0,9780	0,9889	3,5	4,70	0,05–0,50	0,005
	a_4	0,9916	0,9958	3,8	21,30	0,0–0,5	0,010
Cr (VI)	a_1	0,9873	0,9936	8,6	0,08	0,0–1,0	0,013
	a_2	0,9791	0,9895	4,6	4,80	0,05–1,00	0,010
	a_3	0,9678	0,9838	7,2	10,70	0,05–1,00	0,012
	a_4	0,8802	0,9382	4,9	0,74	0,05–1,00	0,011
Ni (II)	a_1	0,9801	0,9900	6,6	6,50	0,0–1,0	0,005
	a_2	0,9829	0,9914	2,5	4,60	0,0–1,0	0,009
	a_3	0,9464	0,9728	3,4	7,60	0,05–1,00	0,006
	a_4	0,9264	0,9625	3,2	11,20	0,0–0,3	0,010
Σ_{Me}	a_1	0,9815	0,9907	4,1	1,30	0,0–0,7	0,009
	a_2	0,8937	0,9453	4,0	12,70	0,0–0,1	0,008
	a_3	0,9543	0,9690	1,3	2,76	0,0–0,1	0,006
	a_4	0,9674	0,9360	1,7	3,86	0,0–0,1	0,007

Таблица 4. Исходные профили предпочтений $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_7$

Table 4. Initial preference profiles $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_7$

Ag (I)		Cu (II)		Fe (II)		Cr (VI)	
λ_1	$a_1 > a_3 > a_2 > a_4$	λ_1	$a_1 > a_3 > a_2 > a_4$	λ_1	$a_1 > a_2 > a_4 > a_3$	λ_1	$a_1 > a_2 > a_3 > a_4$
λ_2	$a_1 > a_3 > a_2 > a_4$	λ_2	$a_1 > a_3 > a_2 > a_4$	λ_2	$a_1 > a_2 > a_4 > a_3$	λ_2	$a_1 > a_2 > a_3 > a_4$
λ_3	$a_3 > a_2 > a_1 > a_4$	λ_3	$a_1 > a_2 > a_3 > a_4$	λ_3	$a_4 > a_2 > a_1 > a_3$	λ_3	$a_2 > a_4 > a_3 > a_1$
λ_4	$a_3 > a_2 > a_1 > a_4$	λ_4	$a_1 > a_3 > a_2 > a_4$	λ_4	$a_4 > a_3 > a_2 > a_1$	λ_4	$a_1 > a_4 > a_2 > a_3$
λ_5	$a_3 > a_1 \sim a_2 \sim a_4$	λ_5	$a_2 \sim a_4 > a_1 \sim a_3$	λ_5	$a_1 \sim a_2 > a_4 > a_3$	λ_5	$a_1 > a_2 \sim a_3 \sim a_4$
λ_6	$a_4 > a_1 > a_2 \sim a_3$	λ_6	$a_1 > a_3 \sim a_4 > a_2$	λ_6	$a_1 > a_2 > a_3 > a_4$	λ_6	$a_2 > a_4 > a_3 > a_1$
Co(II)		Ni(II)		Σ_{Me}			
λ_1	$a_2 > a_1 > a_4 > a_3$	λ_1	$a_2 > a_1 > a_3 > a_4$	λ_1	$a_1 > a_4 > a_3 > a_2$		
λ_2	$a_2 > a_1 > a_4 > a_3$	λ_2	$a_2 > a_1 > a_3 > a_4$	λ_2	$a_1 > a_4 > a_3 > a_2$		
λ_3	$a_2 > a_3 > a_4 > a_1$	λ_3	$a_2 > a_4 > a_3 > a_1$	λ_3	$a_3 > a_4 > a_2 > a_1$		
λ_4	$a_2 > a_3 > a_1 > a_4$	λ_4	$a_2 > a_1 > a_3 > a_4$	λ_4	$a_1 > a_3 > a_4 > a_2$		
λ_5	$a_1 \sim a_2 \sim a_4 > a_3$	λ_5	$a_1 \sim a_2 > a_3 > a_4$	λ_5	$a_1 > a_2 \sim a_3 \sim a_4$		
λ_6	$a_1 \sim a_3 > a_2 > a_4$	λ_6	$a_1 > a_3 > a_2 > a_4$	λ_6	$a_3 > a_4 > a_2 > a_1$		

Таблица 5. Результаты вычислений ранжирований консенсуса

Table 5. Computing results of consensus rankings

Аналит Analyte	Множество В ранжирований консенсуса Set B of consensus rankings	Итоговое ранжирование консенсуса β_{fin} Final consensus ranking β_{fin}
Ag (I)	$a_1 > a_3 > a_2 > a_4$ $a_3 > a_1 > a_2 > a_4$	$\beta_{fin1}: a_1 \sim a_3 > a_2 > a_4$
Cu (II)	$a_1 > a_3 > a_2 > a_4$	$\beta_{fin2}: a_1 > a_3 > a_2 > a_4$
Fe (II)	$a_1 > a_2 > a_4 > a_3$	$\beta_{fin3}: a_1 > a_2 > a_4 > a_3$
Co (II)	$a_2 > a_1 > a_3 > a_4$ $a_2 > a_1 > a_4 > a_3$	$\beta_{fin4}: a_2 > a_1 > a_3 \sim a_4$
Cr (VI)	$a_1 > a_2 > a_4 > a_3$	$\beta_{fin5}: a_1 > a_2 > a_4 > a_3$
Ni (II)	$a_2 > a_1 > a_3 > a_4$	$\beta_{fin6}: a_2 > a_1 > a_3 > a_4$
Σ_{Me}	$a_1 > a_3 > a_4 > a_2$	$\beta_{fin7}: a_1 > a_3 > a_4 > a_2$

Заключение

Предложенный метод выбора стандартной системы представления цвета на основе агрегирования предпочтений позволил рекомендовать для проведения цифрового цветометрического анализа на основе полиметакриланых оптодов цветовую модель RGB, обеспечивающую наилучшие возможные значения характеристик градуировочных зависимостей получаемых аналитических сигналов для заданного набора анализов.

По современной классификации методов искусственного интеллекта агрегирование предпочтений относится к машинному обучению без учителя.

Предложенный подход наглядно демонстрирует положительный эффект от применения методов искусственного интеллекта и может быть рекомендован для использования во всех видах цветометрического анализа состава веществ с применением химических сенсоров произвольного типа, а также в цветометрических технологиях различного назначения, таких как, например, распознавание человеческих лиц, дефектов объектов, болезней растений и т. п.

Работа поддержана Российским научным фондом, проект № 18-19-00203.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Colorimetric determination of food colourants using solid phase extraction into polymethacrylate matrix / A.A. Dudkina, T.N. Volgina, N.V. Saranchina, N.A. Gavrilenko, M.A. Gavrilenko // Talanta. – 2019. – V. 202. – P. 186–189.
2. Polymethacrylate sensors for rapid digital colorimetric analysis of toxicants in natural and anthropogenic objects / S.V. Muravyov, N.A. Gavrilenko, N.V. Saranchina, P.F. Baranov // IEEE Sensors Journal. – 2019. – V. 19. – P. 4765–4772.
3. Colorimetric sensor arrays for the detection and identification of chemical weapons and explosives / M.J. Kangas, R.M. Burks, J. Atwater, R.M. Lukowicz, P. Williams, A.E. Holmes // Critical reviews in analytical chemistry. – 2017. – V. 47. – P. 138–153.
4. Feasibility of digital image colorimetry-application for water calcium hardness determination / A. Lopez-Moliner, V.T. Cubero, R.D. Irigoyen, D.S. Piazuolo // Talanta. – 2013. – V. 103. – P. 236–244.
5. Wongniramaikul W., Limsakul W., Choodum A. A biodegradable colorimetric film for rapid low-cost field determination of formaldehyde contamination by digital image colorimetry // Food Chemistry. – 2018. – V. 249. – P. 154–161.
6. Colorimetric array freshness indicator and digital color processing for monitoring the freshness of packaged chicken breast / K. Lee, H. Park, S. Baek, S. Han, J. Seo // Food Packaging and Shelf Life. – 2019. – V. 22. – P. 100408.
7. Dual fluorometric and colorimetric sensor based on quenching effect of copper (II) sulfate on the copper nanocluster for

- determination of sulfide ion in water samples / Z. Shojaeifard, B. Hemmateenejad, M. Shamsipur, R. Ahmadi // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2019. – V. 384. – P. 112030.
8. Progress and challenges in the detection of residual pesticides using nanotechnology based colorimetric techniques / R. Singh, N. Kumar, R. Mehra, H. Kumar, V.P. Singh // *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. – 2020. – V. 2. – P. e00086.
 9. Dispersive liquid-liquid microextraction coupled with digital image colorimetric analysis for detection of total iron in water and food samples / B. Peng, G. Chen, K. Li, M. Zhou, S. Zhao // *Food Chemistry*. – 2017. – V. 230. – P. 667–672.
 10. Monogarova O.V., Chaplenko A.A., Oskolok K.V. Multisensory digital colorimetry to identify and determination of active substances in drugs // *Sensors and Actuators B: Chemical Volume*. – 2019. – V. 299. – P. 126909.
 11. Determination of ascorbic acid in natural fruit juices using digital image colorimetry / I.S.A. Porto, J.H. Santos Neto, L.O. dos Santos, A.A. Gomes, S.L.C. Ferreira // *Microchemical Journal*. – 2019. – V. 14. – P. 104031.
 12. A digital image-based flow-batch analyzer for determining Al(III) and Cr(VI) in water / S.I.E. Andrade, M.B. Lima, I.S. Barreto, W.S. Lyra, L.F. Almeida, M.C.U. Araujo, E.C. Silva // *Microchemical Journal*. – 2013. – V. 109. – P. 106–111.
 13. Portable device for the detection of colorimetric assays / G.S. Luka, E. Nowak, J. Kawchuk, M. Hoorfar, H. Najjaran // *Royal Society Open Science*. – 2017. – V. 4. – P. 171025.
 14. Bioactive microfluidic paper device for pesticide determination in waters / M.D. Fernández-Ramos, A.L. Ogunneye, N.A.A. Babarinde, M.M. Erenas, L.F. Capitán-Vallvey // *Talanta*. – 2020. – V. 218. – P. 121108.
 15. Sharma G. *Digital Color Imaging Handbook*. – Boca Raton, CRC Press, 2003. – 764 p.
 16. Acquiring multiple signals along with the reaction time: improving recognition capability of a multidimensional colorimetric sensor array for sensitive protein detection / J. Yang, L. He, Y. Lu, X. Gao, F. Wang, W. Jing, Y. Liu // *Analyst*. – 2017. – V. 142 (14). – P. 2663–2669.
 17. Lee Y.K., Powers J.M. Comparison of the metrics between the CIELAB and the DIN99 uniform color spaces using dental resin composite material values // *COLOR research and application*. – 2006. – V. 31. – P. 168–173.
 18. Муравьев С.В., Борисова М.А. Агрегирование предпочтений в интерпретации данных энергетических обследований // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329. – № 12. – С. 155–163.
 19. Muravyov S.V. Ordinal measurement, preference aggregation and interlaboratory comparisons // *Measurement*. – 2013. – V. 46. – P. 2927–2935.
 20. Muravyov S.V., Baranov P.F., Emelyanova E.Y. How to transform all multiple solutions of the Kemeny Ranking Problem into a single solution // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – V. 1379 (1). – P. 012053.
 21. Pascal D. *A Review of RGB color spaces*. – Montreal: The Babel Color Company, 2003. – 35 p.

Поступила 16.06.2020 г.

Информация об авторах

Муравьев С.В., доктор технических наук, профессор отделения автоматизации и робототехники Инженерной школы информационных технологий и робототехники Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Спиридонова А.С., кандидат технических наук, старший преподаватель отделения автоматизации и робототехники Инженерной школы информационных технологий и робототехники Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Емельянова Е.Ю., старший преподаватель отделения автоматизации и робототехники Инженерной школы информационных технологий и робототехники Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 004.9+543.08+543.422.7

PREFERENCE AGGREGATION WHEN CHOOSING A COLOR SPACE FOR DIGITAL COLORIMETRIC ANALYSIS OF SUBSTANCES COMPOSITION

Sergey V. Muravyov¹,
muravyov@tpu.ru

Anna S. Spiridonova¹,
spiridonova@tpu.ru

Ekaterina Yu. Emelyanova¹,
zeta@tpu.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the research is caused by the fact that when quantifying the composition of substances, digital colorimetric analysis is becoming increasingly popular. This is an optical analytical method in which the primary measuring transducer is an optode obtained from reagents immobilized into a solid-state matrix. When interacting with determined component in the sample, the optode changes its color; the optode's color intensity is proportional to the determined component amount. The analytical signal obtained in this way must be digitized and presented in one of the existing color spaces to form the value of the measured value. In the available literature there are no reasonable recommendations that would allow a systematic selection of the most suitable color space (model) for specific requirements.

The main aim of the research is to contribute to solving the problem of choosing such a color model for organizing the digital colorimetric analysis, which for a given set of analytes provides the best values of the characteristics of the calibration dependences of analytical signals constructed for them.

Objects of the research are the standard color models RGB, HSL, XYZ and L*a*b* commonly used in the digital description of color. Heavy metals were used as determinants: silver, copper, iron, cobalt, chromium, nickel and the sum of heavy metals.

Methods. The preference aggregation method is proposed and experimentally justified for choosing a standard space (model) of color representation that provides carrying out the digital colorimetric analysis with the best values of the characteristics set of the calibration dependencies for the obtained analytical signals.

Results. The proposed method allows choosing a standard color model that is best suited for conducting the digital colorimetric analysis of substances composition. This, in its turn, enhances the reliability of the digital colorimetric analysis.

Key words:

Digital color analysis, preference aggregation, standard color model, calibration dependency, colorimetric scale.

The research was supported by the Russian Science Foundation, project no. 18-19-00203.

REFERENCES

- Dudkina A.A., Volgina T.N., Saranchina N.V., Gavrilenko N.A., Gavrilenko M.A. Colorimetric determination of food colourants using solid phase extraction into polymethacrylate matrix. *Talanta*, 2019, vol. 202, pp. 186–189.
- Muravyov S.V., Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Baranov P.F. Polymethacrylate sensors for rapid digital colorimetric analysis of toxicants in natural and anthropogenic objects. *IEEE Sensors Journal*, 2019, vol. 19, pp. 4765–4772.
- Kangas M.J., Burks R.M., Atwater J., Lukowicz R.M., Williams P., Holmes A.E. Colorimetric sensor arrays for the detection and identification of chemical weapons and explosives. *Critical reviews in analytical chemistry*, 2017, vol. 47, pp. 138–153.
- Lopez-Molinero A., Cubero V.T., Irigoyen R.D., Piazzuelo D.S. Feasibility of digital image colorimetry-application for water calcium hardness determination. *Talanta*, 2013, vol. 103, pp. 236–244.
- Wongniramaikul W., Limsakul W., Choodum A. A biodegradable colorimetric film for rapid low-cost field determination of formaldehyde contamination by digital image colorimetry. *Food Chemistry*, 2018, vol. 249, pp. 154–161.
- Lee K., Park H., Baek S., Han S., Seo J. Colorimetric array freshness indicator and digital color processing for monitoring the freshness of packaged chicken breast. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, vol. 22, 100408.
- Shojaeifard Z., Hemmateenejad B., Shamsipur M., Ahmadi R. Dual fluorometric and colorimetric sensor based on quenching effect of copper (II) sulfate on the copper nanocluster for determination of sulfide ion in water samples. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, vol. 384, 112030.
- Singh R., Kumar N., Mehra R., Kumar H., Singh V.P. Progress and challenges in the detection of residual pesticides using nanotechnology based colorimetric techniques. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2020, vol. 2, e00086.
- Peng B., Chen G., Li K., Zhou M., Zhao S. Dispersive liquid-liquid microextraction coupled with digital image colorimetric analysis for detection of total iron in water and food samples. *Food Chemistry*, 2017, vol. 230, pp. 667–672.
- Monogarova O.V., Chaplenko A.A., Oskolok K.V. Multisensory digital colorimetry to identify and determination of active substances in drugs. *Sensors and Actuators B: Chemical Volume*, 2019, vol. 299, 126909.
- Porto I.S.A., Santos Neto J.H., dos Santos L.O., Gomes A.A., Ferreira S.L.C. Determination of ascorbic acid in natural fruit juices using digital image colorimetry. *Microchemical Journal*, 2019, vol. 14, 104031.
- Andrade S.I.E., Lima M.B., Barreto I.S., Lyra W.S., Almeida L.F., Araujo M.C.U., Silva E.C. A digital image-based flow-batch analyzer for determining Al(III) and Cr(VI) in water. *Microchemical Journal*, 2013, vol. 109, pp. 106–111.
- Luka G.S., Nowak E., Kawchuk J., Hoorfar M., Najjaran H. Portable device for the detection of colorimetric assays. *Royal Society Open Science*, 2017, vol. 4, 171025.
- Fernández-Ramos M.D., Ogunneye A.L., Babarinde N.A.A., Erenas M.M., Capitán-Vallvey L.F. Bioactive microfluidic paper device for pesticide determination in waters. *Talanta*, 2020, vol. 218, 121108.

15. Sharma G. *Digital Color Imaging Handbook*. Boca Raton, CRC Press, 2003. 764 p.
16. Yang J., He L., Lu Y., Gao X., Wang F., Jing W., Liu Y. Acquiring multiple signals along with the reaction time: improving recognition capability of a multidimensional colorimetric sensor array for sensitive protein detection. *Analyst*, 2017, vol. 142, no. 14, pp. 2663–2669.
17. Lee Y.K., Powers J.M. Comparison of the metrics between the CIELAB and the DIN99 uniform color spaces using dental resin composite material values. *COLOR research and application*, 2006, vol. 31, pp. 168–173.
18. Muravyov S.V., Borisova M.A. Preference aggregation in interpretation of energy survey data. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 12, pp. 155–163. In Rus.
19. Muravyov S.V. Ordinal measurement, preference aggregation and interlaboratory comparisons. *Measurement*, 2013, vol. 46, pp. 2927–2935.
20. Muravyov S.V., Baranov P.F., Emelyanova E.Y. How to transform all multiple solutions of the Kemeny Ranking Problem into a single solution. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1379, no. 1, 012053.
21. Pascal D. *A Review of RGB Color Spaces*. Montreal, The Babel Color Company, 2003. 35 p.

Received: 16 June 2020.

Information about the authors

Sergey V. Muravyov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Anna S. Spiridonova, Cand. Sc., senior lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University.

Ekaterina Y. Emelyanova, senior lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 556.314(1-924.16)

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА–ПОРОДА НА ТЕРРИТОРИИ ВОДОСБОРА ОЗЕРА ИМАНДРА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

Гусева Наталья Владимировна¹,
gusevanv@tpu.ru

Воробьева Дарья Андреевна¹,
vorobeyda18@gmail.com

Евтюгина Зинаида Анатольевна^{2,3},
zina_evt@mail.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 635050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета,
Россия, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 50а.

³ Кольский филиал ФИЦ «Единая геофизическая служба Российской академии наук»,
Россия, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14.

Актуальность исследования обусловлена тем, что при оценке эколого-геохимического состояния природной среды необходимо учитывать соотношение природных и техногенных процессов, протекающих во всех ее компонентах (почве, воде, воздухе и т. д.). Так, основным природным процессом, определяющим обогащение вод химическими элементами, является их взаимодействие с горными породами. Однако на процессы в системе вода–порода значительное влияние может оказывать техногенный фактор. В этой связи глубокое понимание особенностей гидрогеохимических процессов в пределах территорий, подверженных значительному техногенному воздействию, является важной задачей современной экогеохимии.

Цель: исследование особенностей взаимодействия вод с горными породами в условиях техногенной трансформации природной среды района озера Имандра Кольского полуострова.

Объекты: подземные и поверхностные воды водосбора озера Имандра (Кольский полуостров).

Методы. Макрокомпонентный состав вод определялся методами ионной хроматографии, титриметрии, пламенной фотометрии, потенциометрии, фотоколориметрии, турбидиметрии. Для определения микрокомпонентов в составе вод использовался масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой NexION 300D. Насыщенность вод к вторичной минеральной фазе оценивалась по величине индекса насыщения (SI), рассчитанной с помощью программного продукта PHREEQC.

Результаты. Установлено, что в пределах водосборной территории озера Имандра распространены низко минерализованные природные воды преимущественно гидрокарбонатного кальциевого состава с нейтральной и слабощелочной средой. Специфика химического состава вод западной и восточной частей рассматриваемой территории определяется совокупным влиянием природных и антропогенных факторов. Так техногенное влияние комбината «Североникель» подтверждают повышенные концентрации никеля и меди в поверхностных водах западной части территории. Рассмотренные природные воды неравновесны с первичными алюмосиликатными минералами и насыщены гидроксидами, оксидами железа и алюминия и, в меньшей степени, меди, каолинитом, и, в отдельных точках, иллитом, Са- и Mg-монтмориллонитом. С позиций эволюционного развития высокая интенсивность водообмена на рассматриваемой территории является фактором, обуславливающим нахождения системы вода–порода на начальных стадиях. Наличие в составе равновесной минеральной фазы оксидов и гидроксидов меди свидетельствует о влиянии техногенных факторов на процессы взаимодействия в системе вода–порода.

Ключевые слова:

Гидрогеохимические условия, химический состав, природные воды, родник, озеро Имандра, Кольский полуостров, равновесие вод, насыщение вод, индекс насыщения.

Введение

Формирование химического состава вод происходит под влиянием как природных, так и антропогенных факторов [1–4]. Оценивая состояние вод, необходимо обосновать соотношения природных и техногенных источников веществ [5–7]. Рядом работ [8, 9] показано, что основным природным процессом, определяющим формирование химического состава вод, является взаимодействие их с горными породами. Формируя с горными породами единую систему, воды непрерывно растворяют минералы и обогащаются химическими элементами, при этом процесс этот носит эволюционный характер и на каждом этапе своего развития система вода–порода характеризуется своей спецификой [10, 11]. На началь-

ных стадиях взаимодействия с горными породами воды характеризуются максимальной агрессивностью, что сопровождается интенсивным переходом химических элементов в раствор. На этих этапах отсутствуют геохимические барьеры, лимитирующие накопление основных солеобразующих компонентов в растворе. Однако насыщенность вод к оксидам и гидроксидам и активное развитие сорбционных процессов сопровождаются выведением из раствора некоторых микрокомпонентов. Этот факт является весьма важным при оценке эколого-геохимического состояния природных вод в районах активной хозяйственной деятельности, особенно в зоне влияния предприятий горнодобывающего и металлургического сектора.

Район озера Имандра Кольского полуострова является территорией, где сконцентрированы крупные горнодобывающие и металлургические предприятия. Многолетнее воздействие выбросов никеля, меди и соединений серы Кольской горно-металлургической компании (КГМК) (площадка Мончегорск) привело к деградации лесных ландшафтов, вплоть до полного их разрушения и возникновения техногенных пустошей [12, 13], что, в свою очередь, также отразилось на особенностях гидрогеохимических условий.

Объект и методы исследования

В основу работы положены материалы гидрогеохимических исследований, проведенных в окрестностях озера Имандра (Кольский полуостров) в летнюю межень 2014 и 2016 гг. За весь период исследований было отобрано 37 проб подземных (родниковых) и поверхностных вод из 22 пунктов (рис. 1). В геомор-

фологическом отношении район исследования приурочен к предгорьям Хибинского массива (восточная часть водосбора озера Имандра) и холмисто-увалистой равнине (западная часть водосбора озера Имандра), в большей степени подвергшейся влиянию пылегазовых выбросов медно-никелевого комбината, что привело к формированию участка техногенной пустоши (рис. 1).

В геологическом отношении район исследования располагается в пределах восточной части Балтийского щита, сложенного породами кристаллического фундамента, перекрытыми рыхлыми четвертичными отложениями. На севере и северо-востоке территории водосбора озера Имандра распространены породы архейской эры: гранодиориты, тоналиты, плагиограниты, локально присутствуют гнейсы и амфиболиты с железистыми кварцитами.

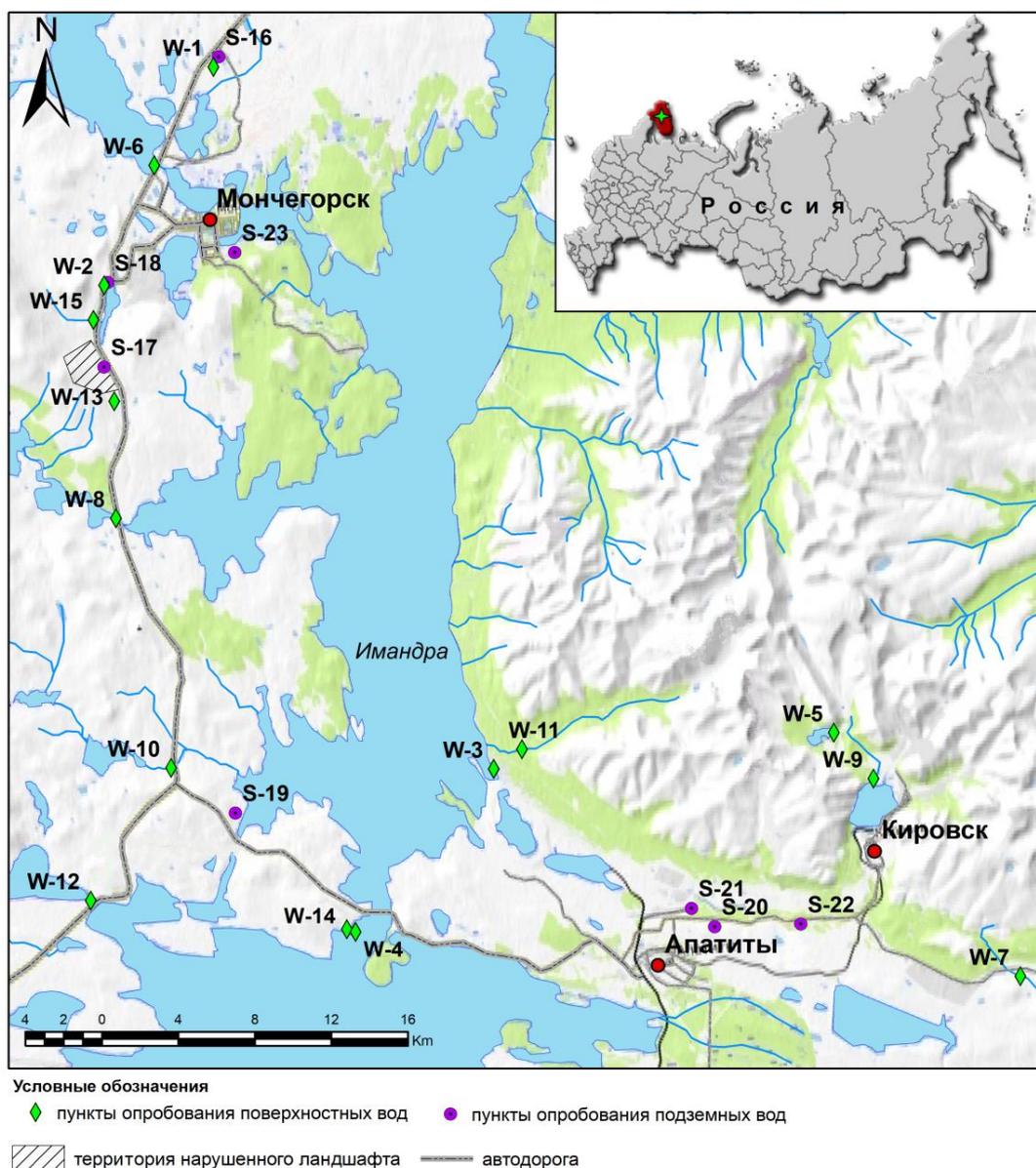


Рис. 1. Карта-схема пунктов гидрогеохимического опробования

Fig. 1. Map of the studied area and hydrogeochemical sampling points

Восточную часть водосбора озера Имандра занимает Хибинский массив, сложенный щелочными ультрамафитами, нефелиновыми сиенитами, карбонатами девонского периода. На юге рассматриваемой территории распространены биотитовые, амфибол-пироксеновые гнейсы, мигматиты, тоналито-гнейсы, гранодиорито-гнейсы, амфиболиты. В западной части распространены разнообразные по возрасту и составу породы. Верхний архей на западном берегу представлен метавулканитами кислого и основного состава. Породы раннего протерозоя представлены перидотитами, пироксенами, габброноритами, базальтовыми порфиритами, норитами, диоритами, пероксенитами. Кроме того, локально встречаются отложения венда, сложенные аркозитовыми и полимиктовыми песчаниками, алевролитами, аргиллитами [14].

Изученные подземные воды преимущественно приурочены к зоне трещиноватости кристаллических пород, а также к четвертичным флювиогляциальным и озерно-ледниковым отложениям. Питание подземных вод осуществляется за счет инфильтрации атмосферных осадков [15].

Анализ химического состава вод проводился в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета. Макрокомпонентный состав вод был определен с использованием следующих аналитических методов: ионная хроматография, титриметрия, пламенная фотометрия, потенциометрия, фотоколориметрия, турбидиметрия. Для определения микрокомпонентов в составе вод использовался масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой NexION 300D.

Степень насыщенности вод вторичными минеральными продуктами: оксидами, гидроксидами, глинами, гидрослюдой, кальцитом, гипсом, оценивалась по величине индекса насыщения (SI), который рассчитывался при помощи программы PHREEQC, а также посредством построения диаграмм полей устойчивости минералов. Отрицательное значение индекса насыщения говорит о ненасыщенности вод вторичными минералами, а положительные – о перенасыщении.

Результаты и их обсуждение

Химический состав вод. Особенностью подземных вод рассматриваемого района является крайне низкая минерализация, при этом ее величина варьирует в весьма широких пределах – от 31 до 201 мг/дм³, что с учетом приуроченности выходов подземных вод к разным геоморфологическим формам предопределяет необходимость их анализа отдельно. Подземные воды предгорья Хибин характеризуются максимальной минерализацией 111–201 мг/дм³ и являются нейтральными гидрокарбонатными кальциевыми (рис. 2). Концентрация кремния в водах изменяется в пределах 4,1–6,2 мг/дм³ и в среднем составляет 5,5 мг/дм³. Максимальная величина минерализации среди всех рассматриваемых вод – 201 мг/дм³ – отмечается в роднике Поддорожный (S-21), который находится на территории промышленной площадки второй апатит-нефелиновой обогатительной фабрики

(АНОФ-2), воды родника являются слабощелочными сульфатно-гидрокарбонатными натриевыми. Здесь же обнаружен нитрат-ион в количестве 33 мг/дм³, а железо и фтор содержатся в максимальных концентрациях среди всех рассматриваемых подземных вод – 37,6 и 0,55 мг/дм³ соответственно. Остальные родники не проявляют признаки значительного загрязнения, отмечаются лишь повышенные концентрации калия (5,1 мг/дм³) и нитрат-иона (2 мг/дм³) в роднике Прихибинский (S-22), а также хлорид-иона (10,3 мг/дм³) в роднике Молодежный (S-20).

Минерализация подземных вод, приуроченных к холмисто-увалистой равнине, значительно ниже и составляет от 31 до 82 мг/дм³. Величина pH изменяется от 5,96 до 7,07. Концентрация кремния в водах варьируется от 3,7 до 9,6 мг/дм³ и в среднем составляет 6,22 мг/дм³.

При этом в родниках Кислая губа (S-19) и Спортивный (S-23) разгружаются нейтральные, преимущественно гидрокарбонатные, магниевые-кальциевые подземные воды с минерализацией 67–82 мг/дм³ и содержанием сульфат-иона 7,6–11,1 мг/дм³. Содержание кремния в водах родников Спортивный (S-23) и Болотный (S-16) равнинной части исследуемого водосбора значительно превышает концентрацию основных катионов и составляет 8,4–9,6 мг/дм³ (табл. 1).

В родниках, расположенных в зоне воздействия выбросов комбината Североникель (S-18 и S-17) на юго-восточном склоне горы Мончетундра, происходит некоторая трансформация анионного состава, и воды становятся гидрокарбонатно-сульфатными – родник Дорожный (S-18), и сульфатно-гидрокарбонатными – родник Горный (S-17), что сопровождается относительным снижением минерализации до 31–37 мг/дм³ при содержании сульфат-иона 8–13 мг/дм³ и концентрацией кремния 3,7–4,5 мг/дм³.

В родниках Горный (S-17), Дорожный (S-18) Кислая губа (S-19) наблюдается снижение pH (6,54 и 5,96 соответственно) и увеличение концентраций свободной углекислоты до 9,1 и 17,4 мг/дм³. Повышенные концентрации свободной углекислоты в водах, возможно, связаны с процессами минерализации органического вещества. Вместе с тем снижение концентраций кремния в водах этих родников может быть обусловлено разубоживанием подземных вод атмосферными осадками или поверхностными водами.

Минерализация и величина pH поверхностных вод района исследования несколько ниже, чем подземных и составляют в среднем 28,5 мг/дм³ и 6,8 соответственно.

В нейтральных гидрокарбонатных поверхностных водах района Хибин (оз. Малый Вудъяр W-5; р. Айкуайвенйок W-7; р. Вудъяврйок W-9; р. Малая Белая W-11) прослеживается преобладание натрия и калия над кальцием и особенно магнием при минерализации в среднем 27 мг/дм³ и содержании кремния 3,4 мг/дм³, что обусловлено влиянием распространенных здесь щелочных пород богатых калием и натрием [16, 17].

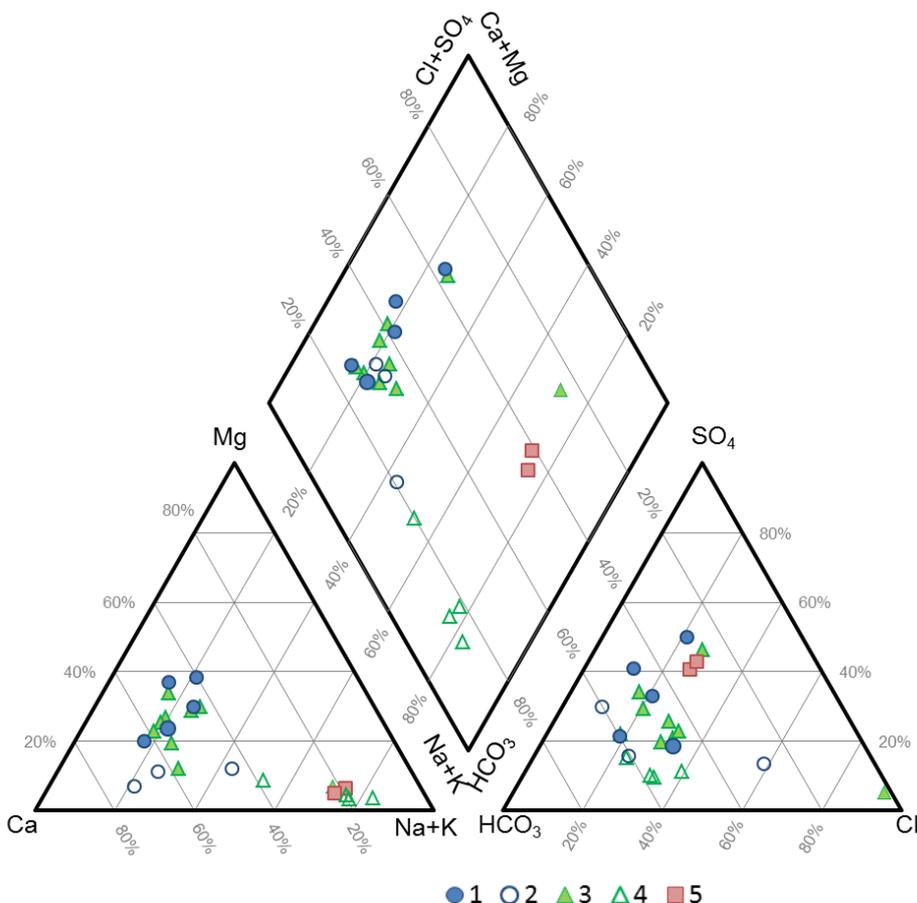


Рис. 2. Диаграмма Пайпера с нанесением данных по химическому составу природных вод водосбора озера Имандра: 1 – подземные воды, приуроченные к холмисто-увалистой равнине; 2 – подземные воды предгорья Хибинского массива; 3 – поверхностные воды, приуроченные к холмисто-увалистой равнине; 4 – поверхностные воды Хибин; 5 – озеро Имандра

Fig. 2. Piper's diagram with the application of natural water chemical composition of the Imandra Lake catchment: 1 – groundwater of the hilly plain; 2 – groundwater of Khibiny Massif area; 3 – surface water of the hilly plain; 4 – surface water of Khibiny Massif area; 5 – the Imandra Lake

В реках равнинной части рассматриваемой территории формируются нейтральные воды с минерализацией 16–27 мг/дм³. По соотношению анионов воды преимущественно сульфатно-гидрокарбонатные с долей хлорид-ионов – от 5 до 11 %-экв. Катионный состав рассматриваемых поверхностных вод преимущественно магниевый-кальциевый со значительным процентным содержанием натрия (15–22 %-экв) и содержанием кремния 2,1–2,7 мг/дм³.

Содержание кремния в поверхностных водах равнинной части исследуемого водосбора соизмеримо с концентрацией кальция и значительно выше концентраций других катионов. Высокая концентрация кремния обнаружена в ручье на территории бывшего КППМ (комплексного мониторингового полигона), где сейчас расположен гостиничный комплекс Тьетта (W-14). Здесь при минерализации вод 27 мг/дм³ концентрация кремния составляет 6,4 мг/дм³, существенно превышающая концентрацию других катионов.

Наименьшие содержания кремния – 0,16 мг/дм³ – обнаружены в озере Имандра (W-4) при минерализации 72 мг/дм³ и высоких концентрациях сульфат-иона и натрия и в водах озера Дорожное (W-2) – 1,8 мг/дм³

– при минерализации 30 мг/дм³, содержании сульфат-иона 9,5 мг/дм³ и преобладании кальция и натрия над концентрацией кремния.

В водах озера Дорожное (W-2) при уменьшении pH 5,99 отмечается некоторое повышение свободной углекислоты – 15,7 мг/дм³, что обусловлено процессами минерализации органических веществ ($C_{орг}=3,82$ мг/дм³). В целом концентрация органических веществ в поверхностных водах не превышает 4,6 мг/дм³, в отдельных точках концентрация повышается до 12 мг/дм³ (W-1 и W-14).

Значительно отличается химический состав вод в точке (W-1), представляющей собой мочажину, рядом с родником «Болотным» (S-16). Минерализация вод составляет 140 мг/дм³, а концентрация кремния 7,02 мг/дм³, что втрое превышает среднюю минерализацию и концентрацию кремния в поверхностных водах района исследования и в большей степени соответствует составу подземных вод. В водах мочажин отмечено максимальное содержание хлорид-иона – 53,5 мг/дм³, что составляет почти 70 % от общей суммы содержания анионов в этих водах.

Таблица 1. Химический состав природных вод водосбора озера Имандра

Table 1. Natural water chemical composition of the Imandra Lake catchment

№	pH	CO ₂	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Мин. TDS	NO ₃	F ⁻	Si	C _{орг} DOC	Fe	Mn	Al	Ni	Cu
Подземные воды/Groundwater																			
предгорье Хибинского массива/Khibiny Massif area																			
S-20	7,56	3,4	62,5	9,8	10,3	22,5	1,3	7,0	1,2	115	0,07	<0,1	4,10	н.д./n.d.	19,7	0,1	10,4	н.д./n.d.	0,24
S-21	7,38	5,5	101,3	35,7	3,0	38,6	4,2	16,5	2,0	201	32,8	0,55	6,23	н.д./n.d.	37,6	2,8	6,8	н.д./n.d.	0,15
S-22	7,43	3,3	67,0	10,5	2,4	12,7	2,1	11,3	5,1	111	1,95	<0,1	6,22	н.д./n.d.	0,3	0,2	8,5	0,02	н.д./n.d.
холмисто-увалистая равнина/Hilly plain																			
S-16	6,78	12,3	29,2	13,0	2,6	7,5	4,4	3,8	1,4	62	0,44	<0,1	8,37	1,89	6,8	0,0	9,9	0,44	0,24
S-17	6,54	9,1	13,3	8,0	0,8	5,5	1,1	1,6	0,3	31	1,29	<0,1	3,70	1,82	5,8	0,1	7,8	3,44	0,19
S-18	5,96	17,4	11,6	12,6	2,5	5,1	2,0	2,8	0,6	37	1,51	<0,1	4,52	2,02	6,5	0,8	11,0	6,41	1,00
S-19	6,72	9,2	37,8	7,6	2,8	10,7	2,8	3,7	2,0	67	1,09	<0,1	4,97	н.д./n.d.	0,2	0,1	7,9	0,61	0,71
S-23	7,07	3,5	48,7	11,1	1,9	11,1	5,2	3,4	1,1	82	0,21	<0,1	9,58	1,67	4,7	0,1	11,5	0,58	0,28
Поверхностные воды/Surface water																			
Хибинский массив/Khibiny Massif area																			
W-5	7,29	3,0	17,1	1,5	0,6	0,9	0,2	5,8	1,5	27	<0,1	0,19	2,57	1,85	13,7	0,7	80,1	0,08	0,27
W-7	7,14	4,4	17,1	2,5	0,6	2,7	0,4	3,8	0,9	28	0,17	0,15	2,20	н.д./n.d.	4,7	0,3	25,2	0,06	0,15
W-9	7,29	3,0	16,4	1,5	0,5	1,4	0,2	5,6	1,4	27	0,1	0,17	2,92	2,09	3,7	0,7	42,1	0,10	0,15
W-11	6,91	3,5	13,9	1,5	0,7	1,2	0,1	4,9	1,1	23	<0,1	0,20	2,87	2,17	1,7	0,2	24,9	0,06	0,04
холмисто-увалистая равнина/Hilly plain																			
W-1	6,9	7,9	33,0	5,5	53,5	9,6	1,8	35,0	1,5	140	<0,1	<0,1	7,02	11,4	460,2	6,1	100,2	32,16	17,89
W-2	5,99	15,7	9,6	9,5	2,6	3,9	1,6	2,5	0,4	30	<0,1	<0,1	1,81	3,82	127,0	3,6	21,3	56,93	15,67
W-6	6,74	3,3	13,4	3,2	1,1	3,4	1,3	1,8	0,5	25	0,07	<0,1	3,07	н.д./n.d.	1,1	3,1	68,0	26,86	15,19
W-8	6,62	4,4	11,0	2,4	0,8	2,6	0,8	1,0	0,2	19	<0,02	<0,1	2,19	н.д./n.d.	1,5	5,6	134,0	5,97	5,04
W-10	6,27	14,0	9,5	3,4	0,7	3,1	0,9	1,0	0,3	19	<0,1	<0,1	2,16	4,63	52,6	9,1	52,9	3,83	3,86
W-12	7,05	2,6	7,9	2,5	0,8	2,9	0,6	1,3	0,3	16	<0,1	0,01	2,70	4,24	23,6	1,4	28,4	0,96	1,05
W-13	6,77	5,2	16,5	7,5	1,2	5,9	1,4	2,1	0,1	35	<0,1	<0,1	3,65	3,92	8,7	1,3	17,9	43,09	18,51
W-14	6,95	5,3	13,2	3,6	1,3	4,8	0,6	2,5	0,6	27	<0,1	<0,1	6,38	12	193,9	10,0	99,7	4,28	4,14
W-15	6,99	4,0	13,4	3,2	0,5	3,1	1,3	1,1	0,2	23	0,1	<0,1	2,62	н.д./n.d.	0,2	1,5	32,2	2,63	1,18
Озеро Имандра/The Imandra Lake																			
W-3	7,05	2,6	21,0	15,0	4,0	3,0	0,6	12,2	2,3	58	<0,1	0,29	1,13	3,61	38,6	12,2	171,2	3,52	2,40
W-4	7,1	5,3	23,7	19,6	5,4	4,5	0,6	15,4	2,6	72	<0,1	0,33	0,16	4,04	27,9	13,4	32,6	4,09	2,97

Примечание: н.д. – нет данных.

Note: n.d. – no data.

В поверхностных водах участка с нарушенным лесным ландшафтом (ручей 7 км -W-13) отмечается несколько повышенное содержание сульфат-иона 7,5 мг/дм³. Воды здесь сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые с высокой долей магния и натрия (рис. 2).

В водах озера Имандра (W-3, 4) минерализация составляет 58–72 мг/дм³, что несколько выше, чем в рассматриваемых поверхностных водах, при этом отмечается почти равное соотношение гидрокарбонат и сульфат-иона. По катионному составу воды здесь натриевые, при уровне кальция в 19–22 %-экв, а магния и калия – 5–7,5 %-экв.

В подземных водах в отличие от поверхностных прослеживается увеличение концентраций кремния, магния, кальция, сульфат-иона и общей минерализации при относительно постоянных концентрациях калия, натрия и хлор-иона (табл. 1).

В поверхностных и в подземных водах содержание кремния соразмерно содержанию кальция, причём значительно превышает концентрации натрия, магния и калия. Подобное поведение обусловлено процессами взаимодействия вод с горными породами на начальных этапах.

В маломинерализованных слабокислых водах складываются благоприятные условия для накопления элементов-гидролизатов [18]. В рассматриваемых

водах происходит накопление алюминия, концентрации которого варьируются от 6,8 до 171,2 мкг/дм³. При этом концентрации железа и марганца невысоки и в среднем составляют 18,4 и 3,2 мкг/дм³ соответственно. Наблюдается положительная корреляционная связь между указанными элементами и растворенным органическим веществом, максимальные концентрации этих элементов в водах обнаруживаются в пробах с наибольшим содержанием C_{орг}. Например, в водах мочажины (W-1) и ручья КМП (W-14), где содержание C_{орг} составляет 11,4 и 12 мг/дм³, концентрации Fe достигают 460 и 194 мкг/дм³, Mn – 6,1 и 10 мкг/дм³, Al – 100 мкг/дм³. В водах озера Имандра также отмечено повышенное содержание марганца – 12–13 мкг/дм³, содержание алюминия достигает 171 мкг/дм³ (табл. 1).

В силу особенностей техногенного влияния промышленных предприятий в пределах рассмотренного района концентрации никеля и меди изменяется от 0,02 до 56,93 мкг/дм³ и от 0,04 до 18,51 мкг/дм³ соответственно. При этом содержание указанных элементов в подземных водах значительно ниже, чем в поверхностных, лишь в отдельных точках отмечаются относительно высокие концентрации. В роднике Дорожный (S-18), расположенном в двух километрах на ЗЮЗ от источника пылегазовых выбросов [15], кон-

центрации Cu и Ni составляют 1 и 6,4 мкг/дм³ соответственно, что на порядок превышает таковые в других родниках. Относительно повышенное содержание никеля отмечается и в роднике Горный (S-17) – 3,44 мкг/дм³, а содержание меди здесь – 0,19 мкг/дм³.

Соотношение содержания некоторых химических элементов в поверхностных ($C_{пов}$) и подземных водах ($C_{подз}$) существенно различается для разных частей исследуемой территории (рис. 3). Степень различия может быть связана не только с металлогеническими особенностями, но и с техногенным влиянием комбината «Североникель». Так, например, в пределах хол-

мисто-увалистой равнины (западная часть территории водосбора оз. Имандра), подверженной интенсивному воздействию пылегазовых выбросов, в поверхностных водах, по сравнению с содержаниями в подземных, отмечаются более высокие концентрации Br, V, Se, Cd, Co, As, Mn, Cu, Fe, а в подземных – Sn, Pb, Mo, Sb. Примечательно, что концентрации этих четырёх микрокомпонентов – Sn, Pb, Mo, Sb – в поверхностных водах в районе Хибинского массива превышают их содержания в подземных водах, а содержание Br, V, Se, Cd, Co, As, Mn, Cu, Fe выше в подземных, чем в поверхностных.

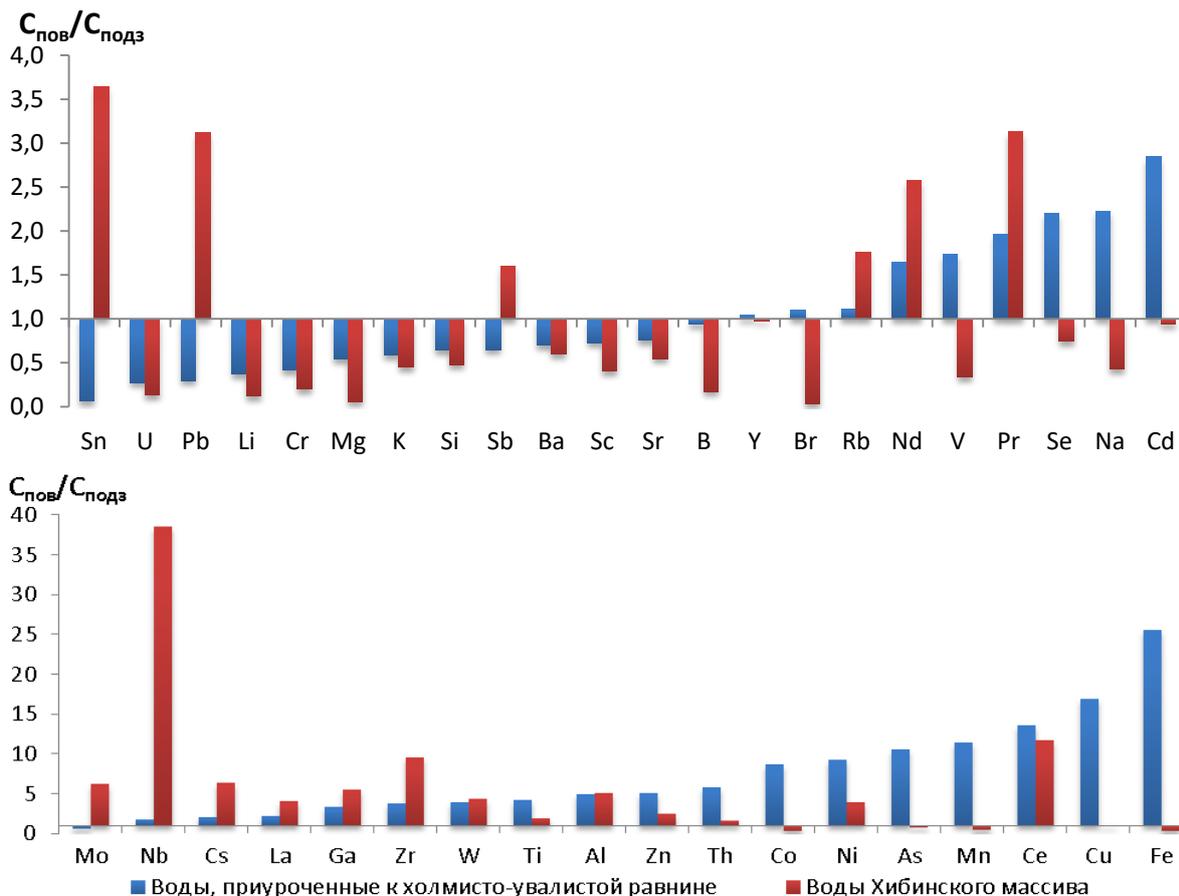


Рис. 3. Отношение содержания химических элементов в поверхностных водах ($C_{пов}$) к содержанию их в подземных водах ($C_{подз}$) для территорий холмисто-увалистой равнины и Хибинского массива

Fig. 3. Ratio of the content of chemical elements in surface waters to their content in groundwater for the hilly plain and Khibiny Massif areas

Дополнительное обогащение вод химическими элементами приводит к смещению состояния их равновесия с некоторыми минералами в сторону вторичной фазы.

Как было показано в работах [10, 11], на начальных этапах взаимодействия воды в значительной степени неравновесны с минералами горных пород. Здесь активно протекают процессы растворения первичных минералов, в результате которых максимальное количество элементов переходит в раствор. О резко неравновесном состоянии рассматриваемых вод по отношению к первичным минералам свидетельствует положение точек вне полей устойчивости аль-

бита, анортита, мусковита, анальцима, Mg-хлорита (рис. 4).

Согласно оценке степени насыщения вод вторичными минералами рассматриваемые воды не насыщены оксидами и гидроксидами марганца, магния, свинца, кальция – значения индекса насыщения минимальны (порядка –40...–10) (табл. 2). При этом значительных отличий в степени насыщенности поверхностных и подземных вод не отмечается. Исключение наблюдается лишь для гидроксида и оксида никеля, индекс насыщения которыми в подземных водах существенно ниже, чем в поверхностных, хотя и находится в отрицательном диапазоне.

Рассматриваемые воды близки к насыщению оксидами кремния (халцедон, кристобалит), меди (куприт, тенорит, гидроксид двухвалентной меди), а также алюминия (аморфный $Al(OH)_3$).

Воды района насыщены такими гидроксидами, как бемит, диаспор, гиббсит. Не смотря на низкие концентрации железа в рассматриваемых водах, наблюдается их насыщенность соединениями железа: гетитом, гематитом, лепидокрокитом, а также ферригидритом во всех рассматриваемых водах, кроме родника Дорожный (S-18). Наибольшие значения индекса насыщения подземных вод гематитом отмечены в родниках предгорья Хибинского массива (Молодежный S-20, Поддорожный S-21, Прихибинский S-22).

Согласно анализу диаграмм (рис. 4) все рассматриваемые воды насыщены каолинитом и лишь в от-

дельных точках отмечается равновесие с Са- и Mg-монтмориллонитами и иллитом. Это характерно для родников предгорья Хибин (S-20, 21, 22) и родника Спортивный (S-23), расположенного у подножия северо-западного склона горы Поадзуайвенч на окраине г. Мончегорск.

При изучении минерального состава двух почвенных разрезов в районе исследования в изобилии обнаружены аморфные неорганические твердые фазы – гели – гидрогетит-гель, гель гидроксид кремния (опал), нонtronит, гидрослюда и т. д. [19].

Насыщенность рассматриваемых вод вторичными минералами, как и стадия эволюционного развития системы вода–порода, определяется, прежде всего, природными условиями в районе исследования.

Таблица 2. Значения индекса насыщения (SI) вод района озера Имандра вторичными минералами группы оксидов и гидроксидов

Table 2. Index of water saturation (SI) with secondary minerals (group of oxides and hydroxides)

Минералы Minerals		Поверхностные воды Surface water			Подземные воды Groundwater		
Название Name	Формула Formula	мин min	среднее average	макс max	мин min	среднее average	макс max
Сурик/Minium	Pb_3O_4	-45,17	-40,09	-36,71	-48,02	-42,11	-36,78
Оксид Pb/Oxide Pb	Pb_2O_3	-35,48	-31,51	-28,98	-37,40	-32,81	-29,40
Платнерит/Plattnerite	PbO_2	-26,83	-23,96	-22,28	-27,82	-24,56	-22,59
Массикот/Massicot	PbO	-10,10	-9,00	-8,15	-11,03	-9,71	-7,79
Глет/Litharge	PbO	-9,90	-8,80	-7,95	-10,83	-9,51	-7,59
Гидроксид Pb/Hydroxide Pb	$Pb(OH)_2$	-5,36	-4,26	-3,41	-6,29	-4,97	-3,05
Известь/Lime	CaO	-24,79	-23,14	-22,54	-24,74	-22,48	-20,93
Портландит/Portlandite	$Ca(OH)_2$	-14,90	-13,24	-12,64	-14,85	-12,59	-11,04
Гаусманнит/Hausmannite	Mn_3O_4	-26,83	-20,30	-16,33	-29,03	-23,33	-16,33
Биксбит/Vixbyite	Mn_2O_3	-20,59	-15,66	-12,86	-22,08	-17,64	-12,67
Бернессит/Birnessite	MnO_2	-18,72	-15,37	-13,74	-19,49	-16,30	-13,37
Пиролозит/Pyrolusite	MnO_2	-16,66	-13,31	-11,68	-17,43	-14,24	-11,31
Манганит/Manganite	$MnOOH$	-10,61	-8,14	-6,74	-11,35	-9,13	-6,65
Пирохроит/Pyrochroite	$Mn(OH)_2$	-10,45	-8,86	-7,69	-11,17	-9,92	-7,88
Периклаз/Periclase	MgO	-13,84	-12,48	-11,93	-13,81	-11,80	-10,73
Шпинель/Spinel	$MgAl_2O_4$	-9,57	-7,90	-6,65	-10,17	-8,87	-8,09
Брусит/Brucite	$Mg(OH)_2$	-9,10	-7,74	-7,19	-9,07	-7,06	-5,99
Гидроксид Ni/Гидроксид Ni	$Ni(OH)_2$	-7,99	-6,53	-5,38	-30,98	-13,19	-6,78
Бунзенит/Bunsenite	NiO	-7,65	-6,18	-5,03	-30,63	-12,84	-6,43
Гидроксид Zn (ам) Hydroxide Zn (am)	$Zn(OH)_2$	-8,08	-6,68	-5,79	-8,69	-7,19	-6,25
Гидроксид Zn/Hydroxide Zn	$Zn(OH)_2$	-7,80	-6,40	-5,52	-8,41	-6,91	-5,97
Оксид Zn/Oxide Zn	ZnO	-6,79	-5,39	-4,51	-7,40	-5,90	-4,96
Куприт/Cuprite	Cu_2O	-6,30	-3,17	-1,27	-6,95	-5,41	-4,41
Гидроксид Cu^{2+} /Hydroxide Cu^{2+}	$Cu(OH)_2$	-4,31	-2,78	-1,87	-4,67	-3,84	-3,06
Тенорит/Tenorite	CuO	-3,28	-1,75	-0,84	-3,64	-2,81	-2,03
Халцедон/Chalcedony	SiO_2	-2,00	-0,87	-0,38	-0,66	-0,48	-0,25
Гидроксид Al^{3+} (ам) Hydroxide Al^{3+} (am)	$Al(OH)_3$	-1,32	-0,87	-0,20	-2,14	-1,70	-1,35
Бемит/Boehmite	$AlOOH$	0,90	1,35	2,02	0,08	0,52	0,87
Гиббсит/Gibbsite	$Al(OH)_3$	1,19	1,64	2,31	0,37	0,81	1,16
Диаспор/Diaspore	$AlOOH$	2,60	3,05	3,73	1,79	2,22	2,58
Гидроксид Fe^{2+} /Hydroxide Fe^{2+}	$Fe(OH)_2$	-8,60	-7,03	-5,32	-8,66	-7,15	-6,24
Ферригидрит/Ferrihydrite	$Fe(OH)_3$	-0,27	1,18	2,92	-1,36	1,13	2,54
Лепидокрокит/Lepidocrocite	$FeOOH$	1,55	3,00	4,74	0,46	2,95	4,36
Гетит/Goethite	$FeOOH$	2,43	3,88	5,62	1,34	3,83	5,24
Гематит/Hematite	Fe_2O_3	7,26	10,16	13,63	5,09	10,06	12,87

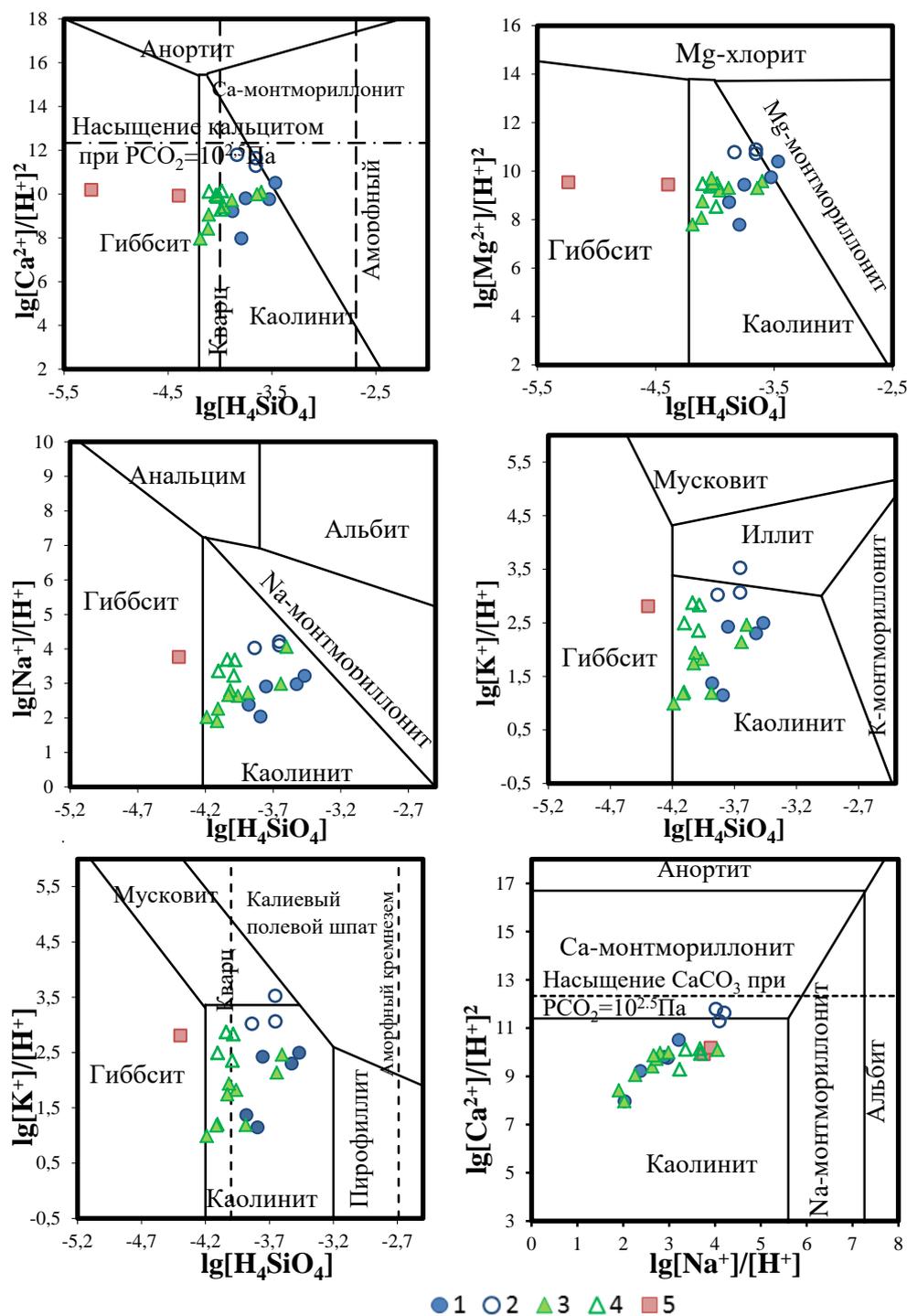


Рис. 4. Диаграммы полей устойчивости алюмосиликатных минералов с нанесением данных по химическому составу природных вод водосбора озера Имандра: 1 – подземные воды, приуроченные к холмисто-увалистой равнине; 2 – подземные воды предгорья Хибинского массива; 3 – поверхностные воды, приуроченные к холмисто-увалистой равнине; 4 – поверхностные воды Хибин; 5 – озеро Имандра

Fig. 4. Diagrams of aluminosilicate minerals stability fields: 1 – groundwater of the hilly plain; 2 – groundwater of Khibiny Massif area; 3 – surface water of the hilly plain; 4 – surface water of Khibiny Massif area; 5 – The Imandra Lake

Среднегодовое количество осадков довольно значительно и для большей части территории составляет 550–600 мм, иногда достигая 1000 мм и более в горных районах. Средний многолетний подземный сток составляет 3–5 л/(с*км²) [20]. Соответственно, при

столь непродолжительном контакте с горными породами происходит формирование ультрапресных подземных вод, находящихся на начальных стадиях взаимодействия в системе вода–порода.

В водах происходит накопление основных солеобразующих компонентов и кремния, при этом масштабы накопления последнего сопоставимы с масштабами обогащения вод кальцием и превышают масштабы поступления магния и натрия, а отсутствие геохимических барьеров в виде равновесных фаз только способствует этому процессу. Горные породы также являются источником элементов-гидролизатов, однако геохимическая среда рассматриваемых вод не способствует их накоплению в растворе. Указанные элементы являются хорошими комплексообразователями, но низкие концентрации органических кислот в водах не способствуют формированию растворенных органоминеральных комплексов, что приводит к образованию оксидных и гидроксидных соединений.

Насыщенность вод вторичными оксидами и гидроксидами алюминия и железа, так же как и каолинитом, является типичным для рассматриваемых природно-климатических условий. Однако присутствие среди равновесных фаз тенорита и куприта свидетельствует о существовании дополнительного источника поступления меди вследствие техногенного воздействия.

Наличие большого количества равновесных вторичных фаз, представленных оксидами и гидроксидами, а также глинами, способствует активному развитию в водах сорбционных процессов, а также выводу из раствора не только минералообразующих элементов, но и ряда других химических элементов, сорбированных на поверхности вторичных соединений. Этот факт нельзя игнорировать при оценке эколого-геохимического состояния вод и степени антропогенного воздействия на природные воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skrzypek G., Dogramaci S., Grierson P.F. Geochemical and hydrological processes controlling groundwater salinity of a large inland wetland of northwest Australia // *Chemical Geology*. – 2013. – V. 357. – P. 164–177.
2. The role of anthropogenic and natural factors in shaping the geochemical evolution of groundwater in the Subei Lake basin, Ordos energy base, Northwestern China / F. Liu, X. Song, L. Yang, D. Han, Y. Zhang, Y. Ma, H. Bu // *Science of The Total Environment*. – 2015. – V. 538. – P. 327–340.
3. Selvakumar S., Chandrasekar N., Kumar G. Hydrogeochemical characteristics and groundwater contamination in the rapid urban development areas of Coimbatore, India // *Water Resources and Industry*. – 2017. – V. 17. – P. 26–33.
4. Isotopic and geochemical interpretation of groundwater under the influences of anthropogenic activities / Z. Li, Q. Yang, Y. Yang, H. Ma, H. Wange, J. Luo, J. Bian, J. D. Martin // *Journal of Hydrology*. – 2019. – V. 576. – P. 685–697.
5. Li P.Y., Wu J.H. Groundwater environmental problems and their countermeasures // *Journal of Environmental Science and Management*. – 2010. – V. 35. – № 4. – P. 60–62.
6. Groundwater geochemistry and microbial community structure in the aquifer transition from volcanic to alluvial areas / S. Amalfitano, A.D. Bon, A. Zoppini, S. Ghergo, S. Fazi, D. Parrone, P. Casella, F. Stano, E. Preziosi // *Water Resources*. – 2014. – V. 65. – P. 384–394.
7. Ammonium threshold values for groundwater quality in the EU may not protect groundwater fauna: evidence from an alluvial aquifer in Italy / T. Di Lorenzo, M. Cifoni, P. Lombardo, B. Fiasca, D.M.P. Galassi // *Hydrobiologia*. – 2015. – V. 743. – P. 139–150.
8. Marques J.M., Chambel A. 15th Water-Rock Interaction International Symposium, WRI-15. *Procedia Earth and Planetary Science*. – Evora, Portugal, 2017. – № 17. – P. 980.

Заключение

Водосборная территория озера Имандра характеризуется распространением преимущественно ультрапресных нейтральных и слабощелочных вод гидрокарбонатного кальциевого состава. Совокупное влияние природных и антропогенных факторов определяет особенности химического состава подземных и поверхностных вод западной и восточной частей водосбора озера Имандра. Специфика вод проявлена в ионном составе, но в большей мере в микрокомпонентном составе. Так, повышенные концентрации никеля и меди в поверхностных водах западной части территории свидетельствует во многом о техногенном влиянии комбината «Североникель».

Все рассматриваемые воды являются неравновесными с первичными алюмосиликатными минералами и находятся в состоянии насыщения гидроксидами и оксидами железа и алюминия, в меньшей степени меди, каолинитом и в отдельных точках иллитом, Са- и Mg-монтмориллонитом. С позиций эволюционного развития система вода–порода в пределах рассматриваемой территории находится на начальных стадиях, что обусловлено в большей степени влиянием природных факторов, а именно высокой интенсивностью водообмена. Однако наличие в составе равновесной минеральной фазы оксидов и гидроксидов меди свидетельствует о значительном влиянии на процессы взаимодействия в системе вода–порода и техногенных факторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-35-90077 и № 18-55-80015.

9. 16th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-16) and 13th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (1st IAGC International Conference) / O. Chudaev, Y. Kharaka, R. Harmon, R. Millot, O. Shouakar-Stash // *E3S Web of Conferences*. – Tomsk, Russia, 2019. – V. 98. – P. 1320
10. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода: в 5 т. Т. 1: Система вода–порода в земной коре: взаимодействия, кинетика, равновесие и моделирование / В.А. Алексеев, Б.Н. Рыженко, С.Л. Шварцев, В.П. Зверев, М.Б. Букаты, М.В. Мироненко, М.В. Чарыкова, О.В. Чудаев. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 244 с.
11. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода: в 5 т. Т. 2: Система вода–порода в условиях зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев, Б.Н. Рыженко, В.А. Алексеев, Е.М. Дутова, И.А. Кондратьева, Ю.Г. Копылова, О.Е. Лепокорова. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. – 389 с.
12. Евтюгина З.А., Асминг В.Э. Особенности формирования состава инфильтрационных вод в условиях аэротехногенного загрязнения // *Вестник МГТУ: труды Мурманского государственного технического университета*. – 2013. – Т. 16. – № 1. – С. 73–80.
13. Dynamics of snowmelt water composition in conifer forests exposed to airborne industrial pollution / V.V. Ershov, N.V. Lukina, M.A. Orlova, N.V. Zukert // *Russian Journal of Ecology*. – 2016. – V. 47. – № 1. – P. 46–52.
14. Геология СССР. Т. 27. Геологическое описание. Мурманская область. – М.: Государственное научно-техническое изд-во литературы по геологии и охране недр, 1958. – 715 с.
15. Ананьев В.Н. Родники Мурманской области: справочник. – Мурманск: Книжное изд-во, 2010. – 88 с.
16. Chemical composition of natural waters of contaminated area: the case for the Imandra Lake catchment (the Kola Peninsula) / Z.A. Evtyugina, N.V. Guseva, J.G. Kopylova, D.A. Vorobeva //

- IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – V. 33. – № 1. – 012004.
17. Дудкин О.Б., Сандимиров С.С. Геохимические процессы взаимодействия минерального вещества и водной среды в области Хибинского щелочного массива // Геохимия. – 2007. – № 11. – С. 1195–1202.
18. Гусева Н.В. Механизмы формирования химического состава природных вод в различных ландшафтно-климатических зонах горно-складчатых областей центральной Евразии: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – Томск, 2018. – 300 с.
19. Евтюгина З.А., Копылова Ю.Г., Солдатова Е.А. Минералогический состав почв техногенных пустошей и редколесья // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения: Тезисы докладов VII Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 30-летию Института проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН и 75-летию со дня рождения доктора биологических наук, профессора В.В. Никонова. – Апатиты, 2019. – С. 19–20.
20. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 1. Кольский полуостров / под ред. Ю.А. Елкшина, В.В. Куприянова. – Л.: Гидрометеорологическое издательство, 1970. – 700 с.

Поступила 01.12.2019 г.

Информация об авторах

Гусева Н.В., доктор геолого-минералогических наук, заведующая кафедрой – руководитель отделения геологии на правах кафедры Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Воробьёва Д.А., инженер-исследователь отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Евтюгина З.А., кандидат биологических наук, доцент Апатитского филиала Мурманского государственного технического университета; научный сотрудник Кольского филиала ФИЦ «Единая геофизическая служба Российской академии наук».

UDC 556.314(1-924.16)

FEATURES OF INTERACTION IN THE WATER–ROCK SYSTEM: A CASE STUDY OF THE IMANDRA LAKE CATCHMENT (THE KOLA PENINSULA)

Natalia V. Guseva¹,
gusevanv@tpu.ru

Daria A. Vorobeva¹,
vorobeyda18@gmail.com

Zinaida A. Evtyugina^{2,3},
zina_evt@mail.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Apatity branch of «Murmansk State Technical University»,
50a, Fersman street, Apatity, 184209, Russia.

³ Kola branch of Geophysical Survey of RAS,
14, Fersman street, Apatity, 184209, Russia.

The relevance of the research is caused by the fact that when assessing the ecological and geochemical state of the natural environment, it is necessary to take into account the ratio of natural and technogenic processes occurring in all its components (soil, water, air, etc.). So, the main natural process that determines the enrichment of water with chemical elements is their interaction with rocks. However, the processes in the water–rock system can be significantly affected by the anthropogenic factor. In this regard, a deep understanding of the characteristics of hydrogeochemical processes within territories subject to significant technogenic impact is an important task of modern ecogeochemistry.

The main aim is to study the water–rock interaction features under technogenic environment conditions in a case of Lake Imandra catchment (the Kola Peninsula).

Objects of the research are natural waters of the Imandra lake catchment (the Kola Peninsula).

Methods. Classical methods of analysis were used to determine the major ion concentration. To determine the trace elements in water, a NexION 300D inductively coupled plasma mass spectrometer was used. Saturation index (SI) was calculated by PHREEQC.

Results. It has been established that within the catchment area of Lake Imandra, low-mineralized natural waters of predominantly hydrocarbonate calcium composition with a neutral and slightly alkaline environment are widespread. The specificity of the chemical composition of the waters of the western and eastern parts of the territory under consideration is determined by the combined influence of natural and anthropogenic factors. Thus, the technogenic impact of the Severonickel plant is confirmed by the increased concentrations of nickel and copper in the surface waters of the western part of the territory. The considered natural waters are not in equilibrium with the primary aluminosilicate minerals and are saturated with hydroxides, iron and aluminum oxides and, to a lesser extent, copper, kaolinite, and, at some points, illite, Ca- and Mg-montmorillonite. From the standpoint of evolutionary development, the high intensity of water exchange in the territory under consideration is a factor that determines the presence of the water-rock system at the initial stages. The presence of copper oxides and hydroxides in the equilibrium mineral phase indicates the influence of technogenic factors on the processes of interaction in the water-rock system.

Key words:

Hydrogeochemical conditions, chemical composition, natural waters, spring, Imandra lake, Kola Peninsula, water equilibrium, water saturation, saturation index.

The reported study was funded by the RFBR, project number 19-35-90077 and 18-55-80015.

REFERENCES

1. Skrzypek G., Dogramaci S., Grierson P.F. Geochemical and hydrological processes controlling groundwater salinity of a large inland wetland of northwest Australia. *Chemical Geology*, 2013, vol. 357, pp. 164–177.
2. Liu F., Song X., Yang L., Han D., Zhang Y., Ma Y., Bu H. The role of anthropogenic and natural factors in shaping the geochemical evolution of groundwater in the Subei Lake basin, Ordos energy base, Northwestern China. *Science of The Total Environment*, 2015, vol. 538, pp. 327–340.
3. Selvakumar S., Chandrasekar N., Kumar G. Hydrogeochemical characteristics and groundwater contamination in the rapid urban development areas of Coimbatore, India. *Water Resources and Industry*, 2017, vol. 17, pp. 26–33.
4. Li Z., Yang Q., Yang Y., Ma H., Wange H., Luoa J., Bian J., Martin J.D. Isotopic and geochemical interpretation of groundwater under the influences of anthropogenic activities. *Journal of Hydrology*, 2019, vol. 576, pp. 685–697.
5. Li P.Y., Wu J.H. Groundwater environmental problems and their countermeasures. *Journal of Environmental Science and Management*, 2010, vol. 35, no. 4, pp. 60–62.
6. Amalfitano S., Bon A.D., Zoppini A., Ghergo S., Fazi S., Parrone D., Casella P., Stano F., Preziosi E. Groundwater geochemistry and microbial community structure in the aquifer transition from volcanic to alluvial areas. *Water Resources*, 2014, vol. 65, pp. 384–394.
7. Di Lorenzo T., Cifoni M., Lombardo P., Fiasca B., Galassi D.M.P. Ammonium threshold values for groundwater quality in the EU may not protect groundwater fauna: evidence from an alluvial aquifer in Italy. *Hydrobiologia*, 2015, vol. 743, pp. 139–150.
8. Marques J.M., Chambel A. 15th Water-Rock Interaction International Symposium, WRI-15. *Proc. Earth and Planetary Science*. Evora, Portugal, 2017. Vol. 17, pp. 980.

9. Chudaev O., Kharaka Y., Harmon R., Millot R., Shouakar-Stash O. *16th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-16) and 13th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (1st IAGC International Conference). E3S Web of Conferences*. Tomsk, Russia, 2019. Vol. 98, pp. 1320.
10. Alekseev V.A., Ryzenko B.N., Shvartsev S.L., Zverev V.P., Bukaty M.B., Mironenko M.V., Charykova M.V., Chudaev O.V. *Geologicheskaya evolyutsiya i samoorganizatsiya sistemy voda–poroda: v 5 t. T. 1: Sistema voda–poroda v zemnoy kore: vzaimodeystvie, kinetika, ravnovesie i modelirovanie* [Geological evolution and self-organization of the water–rock system: in 5 vol. Vol. 1: Water–rock system in the earth's crust: interaction, kinetics, equilibrium and modeling]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2005. 244 p.
11. Shvartsev S.L., Ryzenko B.N., Alekseev V.A., Dutova E.M., Kondratieva I.A., Kopylova Y.G., Lepokurova O.E. *Geologicheskaya evolyutsiya i samoorganizatsiya sistemy voda–poroda: v 5 t. T. 2: Sistema voda–poroda v usloviyakh zony gipergeneza* [Geological evolution and self-organization of the water–rock system: in 5 vol. Vol. 2: Water–rock system in a hypergenesis zone]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2007. 389 p.
12. Evtyugina Z.A., Asming V.E. Features of formation of the composition of infiltration water in conditions of aerotechnogenic pollution. *Vestnik MGTU*, 2013, vol. 16, no. 1, pp. 73–80. In Rus.
13. Ershov V.V., Lukina N.V., Orlova M.A., Zukert N.V. Dynamics of snowmelt water composition in conifer forests exposed to airborne industrial pollution. *Russian Journal of Ecology*, 2016, vol. 47, no. 1, pp. 46–52.
14. *Geologiya SSSR. T. 27. Geologicheskoe opisanie. Murmanskaya oblast* [Geology of the USSR. Vol. 27. Geological description. Murmansk region]. Moscow, State Scientific and Technical Publishing House of Literature on Geology and Mineral Protection, 1958. 715 p.
15. Ananov V.N. *Rodniki Murmanskoy oblasti: spravochnik* [Springs of the Murmansk region: a directory]. Murmansk, Murmansk book Publ. house, 2010. 88 p.
16. Evtyugina Z.A., Guseva N.V., Kopylova J.G., Vorobeva D.A. Chemical composition of natural waters of contaminated area: The case for the Imandra Lake catchment (the Kola Peninsula). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2016, vol. 33, no. 1, 012004.
17. Dudkin O.B., Sandimirov S.S. Geochemical processes of interaction of mineral matter and the aquatic environment in the Khibiny alkaline massif. *Geohimiya*, 2007, no. 11, pp. 1195–1202. In Rus.
18. Guseva N.V. *Mekhanizmy formirovaniya khimicheskogo sostava prirodnykh vod v razlichnykh landshafno-klimaticheskikh zonakh gorno-skladchatykh oblastey tsentralnoy Evrazii*. Dis. Dokt. nauk [The mechanisms of the formation of the chemical composition of natural waters in various landscape and climatic zones of mountain-folded areas of central Eurasia. Dr. Diss.]. Tomsk, 2018. 300 p.
19. Evtyugina Z.A., Kopylova Y.G., Soldatova E.A. Mineralogicheskiy sostav pochv tekhnogennykh pustoshey i redkolesya [Mineralogical composition of soils of technogenic wastelands and light forests]. *Ekologicheskie problemy severnykh regionov i puti ikh resheniya. Tezisy dokladov VII Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem, posvyashchennoy 30-letiyu Instituta problem promyshlennoy ekologii Severa FIC KNC RAN i 75-letiyu so dnya rozhdeniya doktora biologicheskikh nauk, professora V.V. Nikonova* [Ecological problems of the northern regions and ways to solve them. Abstracts of the VII All-Russian scientific conference with international participation dedicated to the 30th anniversary of the Institute of Industrial Ecology of the North Federal Research Center of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences and the 75th birthday of Dr. of Biological Sc., Professor V.V. Nikonov.]. Apatity, 2019. pp. 19–20.
20. *Resursy poverhnostnykh vod SSSR. T. 1. Kolskiy poluostrov* [Surface Water Resources of the USSR. Vol. 1. Kola Peninsula]. Ed. by Y.A. Elkshin, V.V. Kupriyanov. Leningrad, Hydrometeoizdat Publ., 1970. 700 p.

Received: 1 December 2019.

Information about the authors

Natalia V. Guseva, Dr. Sc., Head of the Geology Department, National Research Tomsk Polytechnic University.

Daria A. Vorobeva, engineer, National Research Tomsk Polytechnic University.

Zinaida A. Evtyugina, Cand. Sc., associate professor, Apatity branch of «Murmansk State Technical University»; researcher, Kola branch of Geophysical Survey of RAS.

УДК 551.35

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОННЫХ ОСАДКОВ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ROCK-EVAL

Гершелис Елена Владимировна¹,
elenapanova@tpu.ru

Кашапов Роман Сергеевич¹,
kashapovrs@yandex.ru

Рубан Алексей Сергеевич¹,
ruban@tpu.ru

Оберемок Ирина Андреевна¹,
genuine.i@yandex.ru

Леонов Андрей Андреевич^{1,2},
laa91@tpu.ru

Черных Денис Вячеславович³,
denis.chernykh.vl@gmail.com

Дударев Олег Викторович³,
dudarev@poi.dvo.ru

Семилетов Игорь Петрович^{3,1},
ipsemiletov@alaska.edu

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Институт сильноточной электроники СО РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3.

³ Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью всестороннего изучения процессов, ответственных за изменения биогеохимического режима арктического региона. Увеличение темпов деградации прибрежной и подводной мерзлоты на Восточно-Сибирском шельфе приводит к вовлечению в современный биогеохимический цикл большого объема ремобилизованного органического углерода. Изучение особенностей его транспорта и преобразования в системе суша-шельф играет важную роль для оценки функционирования крайне хрупкой арктической экосистемы.

Цель: изучение геохимических характеристик органического вещества, прослеживаемых по профилю от береговой зоны к континентальному склону моря Лаптевых с применением метода Rock-Eval и оценка их взаимосвязи с литологическими свойствами вмещающих осадков.

Объектом исследования явились пробы донных осадков, взятые с поверхностного горизонта (0–2 см). Отбор проб проводился в морских арктических экспедициях 2018–2019 гг. на НИС «Академик Мстислав Келдыш».

Результаты. На основе результатов пиролитического анализа дана геохимическая характеристика органического вещества, содержащегося в донных осадках моря Лаптевых. Органическое вещество, экспортируемое с речным стоком и продуктами береговой эрозии, характеризуется относительно низким кислородным (OI) и водородным (HI) индексами в прибрежной зоне и на глубинах до нескольких десятков метров. В районе среднего шельфа существенное влияние на состав органического вещества, по всей видимости, оказывает снос осадочного вещества с Новосибирских островов, где активно действуют термоабразионные процессы (снижение значений HI и увеличение OI). Высказано предположение, что для продуктов, выносимых речным стоком, и продуктов эрозии берегов характерны различные пиролитические параметры, определяемые методом Rock-Eval (в частности, значения HI, OI и Tpeak).

Ключевые слова:

Пиролитиз, донные осадки, органическое вещество, углеводороды, Арктика, море Лаптевых.

Введение

Возрастающие темпы деградации прибрежной мерзлоты на Восточно-Сибирском арктическом шельфе провоцируют активное высвобождение и экспорт больших объемов наземного органического углерода (ОУ), вовлекающихся в современный биогеохимический цикл. По предварительным оценкам только в результате береговой эрозии на Восточно-Сибирский арктический шельф экспортируется порядка 44 ± 10 Мт наземного ОУ [1]. Поступающий на шельф ОУ может быть окислен до CO_2 , перенесен в глубокую часть Северного Ледовитого океана или сохранен в донных осадках вместе с автохтонным органическим материалом. Усиление роли наземного углерода в арктической экосистеме может привести не только к изменению биогеохимического и седиментационного режимов арктических морей, но так-

же и к серьезным экологическим последствиям (смещение карбонатного равновесия, асидификация вод, рост эмиссии парниковых газов) [2–4]. Достоверное установление источников ОУ и исследование механизмов его трансформации в системе суша-шельф является важной задачей для формирования объективной оценки баланса углерода в северных широтах.

В последние годы особое внимание уделялось исследованию природы органического вещества (ОВ), хранящегося в донных осадках арктических морей, на молекулярном уровне с использованием биомаркеров. В настоящей работе мы впервые применяем метод Rock-Eval для установления особенностей состава ОВ современных донных осадков на обширной акватории шельфа моря Лаптевых. Пиролитический анализ Rock-Eval – традиционный метод в нефтяной геологии, используемый для оценки нефтегенерационного

потенциала осадочных пород [5–8]. Тем не менее в настоящее время он все чаще используется и для исследований органической компоненты почв и современных осадков [9–14]. В приведенных работах показано, что с помощью пиролитического анализа незрелого органического материала можно получить данные о доле морского и терригенного ОВ и степени его диагенетической преобразованности. Пиролиз Rock-Eval может служить дополнительным инструментом, эффективно дополняющим традиционные геохимические методы исследования ОВ, основанные на изучении его элементного, молекулярного и изотопного состава.

Материалы и методы исследований

Район исследования

Восточно-Сибирский арктический шельф, самый широкий и мелководный континентальный шельф Мирового океана, при средней глубине порядка 50 м занимает $2,1 \times 10^6$ км² и охватывает море Лаптевых, Восточно-Сибирское море и российскую часть Чукотского моря. Самое мелководное море арктического шельфа, море Лаптевых, представляет собой уникальный интегратор наземного биогеохимического сигнала, поступающего вместе с продуктами интенсивной береговой эрозии и речным стоком реки Лены. Достоверно установлено, что именно дестабилизация мощного берегового ледового комплекса (Едома) является доминирующим источником наземного органического углерода на шельфе моря Лаптевых. Общий вклад продуктов интенсивной эрозии берегов в бассейн моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря оценивается в пределах $4,0\text{--}22 \pm 8$ Тг/год (с учетом дестабилизации подводной мерзлоты) [1, 15, 16].

Механизмы переноса осадочного материала зависят преимущественно от атмосферных условий: циклоническая циркуляция поверхностных вод обеспечивает прибрежный поток, движущийся с запада на восток и усиливающийся с ленским течением; в период развития антициклонического режима ось трансарктического течения смещается к материковому склону Евразии, воздушные массы переносятся на север и в этом же направлении усиливается транспорт воды и льдов [17].

По разным оценкам, скорости осадконакопления на шельфе моря Лаптевых в голоцене варьируются между 0,12 и 0,59 мм/год согласно результатам радиоуглеродного датирования морских двустворчатых моллюсков [18], тогда как по данным радиоизотопного датирования (метод свинца-210) скорости современного осадконакопления могут достигать 1,3 мм/год [1].

В настоящей работе мы предприняли попытку оценить изменчивость качественного и количественного состава ОВ с привлечением пиролитического анализа по профилю прибрежная зона – средний шельф.

Фактический материал

Данное исследование основано на изучении 16 проб осадков, отобранных во время комплексных арктических морских экспедиций на НИС «Академик Мстислав Келдыш» (2018 г., 73 рейс; 2019 год, 78 рейс;

рис. 1). Для отбора образцов кернов осадков использовался коробчатый бокс-корер. Образцы осадков сразу после отбора были перемещены в пластиковые пакеты и далее хранились в холодильнике при температуре – 20 °С. Для настоящего исследования использовались образцы, взятые с поверхности (горизонт 0–2 см; для станций 6505 и 6527 – горизонт 0–5 см).

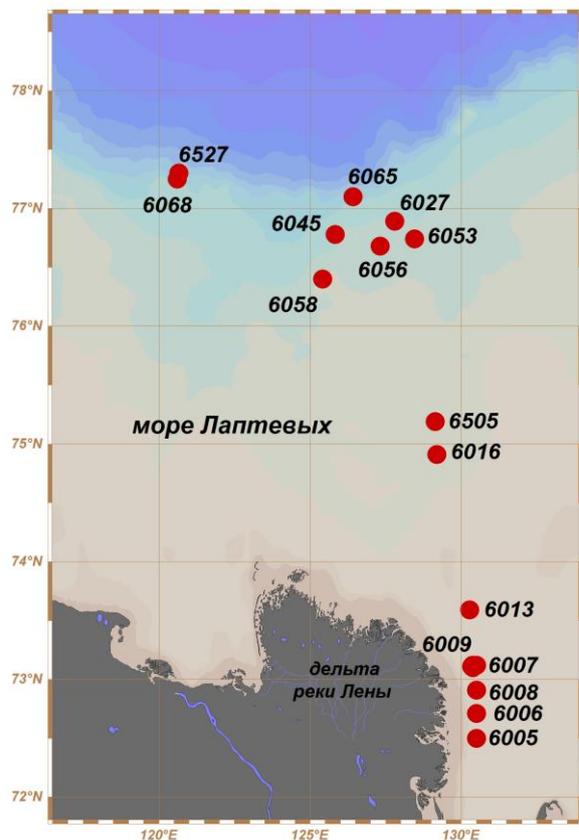


Рис. 1. Расположение станций отбора проб. Станции с индексом «60...» – рейс № 73, 2018 г.; станции с индексом «65...» – рейс № 78, 2019 г.

Fig. 1. Sampling stations. Stations indexed as «60...» were performed during the 73th cruise, 2018; «65...» – during the 78th cruise, 2019

Методы исследования

Работы выполнялись с использованием пиролитического метода Rock-Eval. Анализ проводился на приборе Rock-Eval 6 Turbo компании Vinci Technologies в Международной научно-образовательной лаборатории изучения углерода арктических морей ТПУ.

Пробы были разморожены и высушены при комнатной температуре в течение суток. Далее часть проб была отобрана для гранулометрического анализа, часть гомогенизирована в фарфоровой ступке и направлена на пиролитические исследования.

Навеска породы массой около 40 мг анализировалась в температурном цикле «Reservoir». Особенность этого цикла заключается в низкой начальной температуре пиролиза. Она составляет 180 °С, и порода выдерживается при ней 10 минут (табл. 1). В течение этого времени высвободившиеся углеводороды током инертного газа подаются в пламенно-ионизационный

детектор и таким образом формируется пик S_{1r} (мг УВ/г). Дальнейший нагрев от 180 до 650 °С позволяет получить двойной пик S_{2a} (мг УВ/г) и S_{2b} (мг УВ/г). Пики S_{1r} и S_{2a} соответствуют термическому испарению легких и тяжелых углеводородов. Пик S_{2b} соответствует крекингу геополимеров (рис. 2). Однако если анализируемая порода содержит включения углистого детрита или другого нерастворимого органического вещества, то продукты их деструкции будут накладываться на пик S_{2b} , так как их пиролиз проходит в одном температурном интервале. Температура, соответствующая максимальной скорости выделения углеводородов при формировании пика S_{2b} , обозначена как T_{peak} (°С).

Помимо печи пиролиза прибор Rock-Eval 6 Turbo оснащен печью окисления и двумя инфракрасными ячейками для регистрации выделяющихся в ходе пиролиза и окисления газов CO и CO₂. Регистрация CO

и CO₂ на стадии пиролиза в режиме реального времени позволяет получить информацию о степени окисленности органического вещества (пик S_3 , мг CO₂/г породы).

На основе определяемых значений параметров пиролиза (S_{1r} , S_{2a} и др.) происходит расчет значений пиролизуемого органического углерода (PC, мас. %).

Дополнительная стадия окисления позволяет рассчитать значения водородного (HI, мг УВ/г C_{орг}) и кислородного (OI, мг CO₂/г C_{орг}) индексов, остаточное содержание органического углерода (RC, мас. %), полное содержание органического (TOC, мас. %) и минерального углерода (MinC, мас. %) в породе.

Для сопоставимости полученных результатов с опубликованными исследованиями было решено выделить ключевые параметры в следующем виде: $S1=S_{1r}+S_{2a}$ и $S2=S_{2b}$ [10, 18, 19].

Таблица 1. Температурные условия цикла Reservoir

Table 1. Temperature mode for the «Reservoir» cycle

Стадия Stage	Начальная температура, °С Initial temperature, °С	Конечная температура, °С Final temperature, °С	Скорость нагрева, °С/мин Heating rate, °С/min	Выдержка при начальной температуре, мин Exposure at initial temperature, min	Выдержка при конечной температуре, мин Exposure at final temperature, min
Пиролиз Pyrolysis	180	650	25	10	0
Окисление Oxidation	300	850	20	1	5

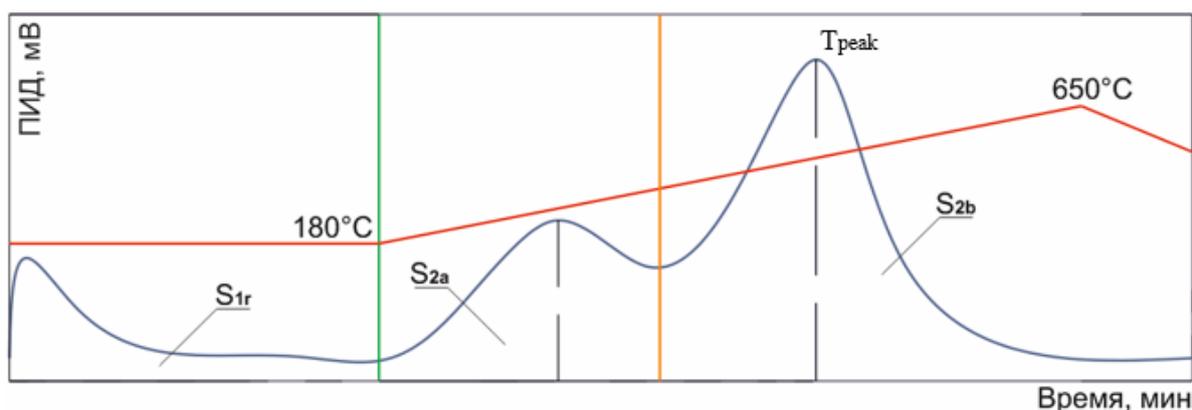


Рис. 2. График пиролиза в цикле «Reservoir»

Fig. 2. Pyrogram for the «Reservoir» cycle

Гранулометрический состав был определен с помощью лазерной дифракции с применением аппаратного комплекса SALD-7101 («Shimadzu»). При проведении анализа навеска исследуемой пробы помещалась в ванну смесителя с дистиллированной водой и диспергировалась при помощи ультразвуковой установки (40 Вт, 40 кГц). Измерения выполнялись в проточной ячейке.

Результаты и обсуждение

Содержание TOC в исследуемых образцах варьируется в пределах от 0,4 до 2,73 %, что соотносится с результатами предыдущих исследований в данном регионе [20]. Доля пиролизуемого углерода в общем

объеме TOC составляет от 20 до 30 % (табл. 1). Традиционное графическое отображение данных пиролиза Rock-Eval представлено на рис. 2. Подобная интерпретация проведена на основе классификации керогена по типу исходного ОВ на основе соотношений O/C и H/C [9], применяемого при оценке нефтегенерационного потенциала материнских пород. Значения HI лежат в пределах 100–200 HC мг/г TOC, при этом значения OI находятся в диапазоне 180–310 CO₂ мг/г TOC. Полученное распределение находится в области доминирования наземного ОВ для современных осадков. Более высокие значения как HI, так и OI приурочены к районам среднего шельфа (рис. 3).

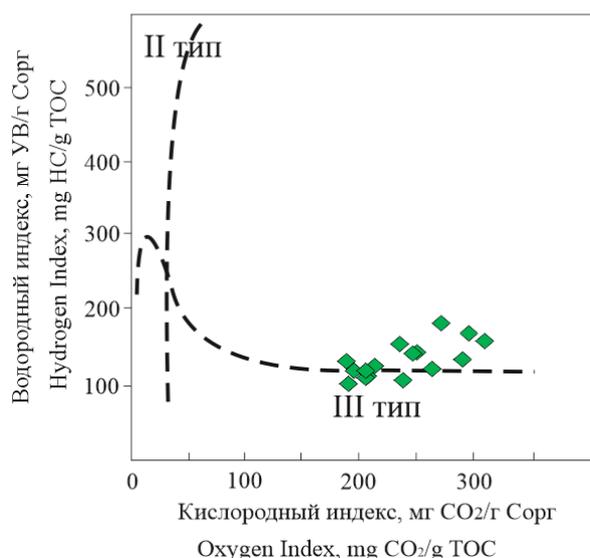


Рис. 3. Модифицированная диаграмма Ван-Кревелена для поверхностных морских осадков шельфа моря Лаптевых

Fig. 3. Modified Van Krevelen-type diagram of surface sediments across the Laptev Sea shelf

Значения T_{peak} для исследуемых образцов находятся в диапазоне 380–464 °С. При сопоставлении T_{peak} с параметрами HI и OI выделяются две группы образцов в температурных интервалах 380–401 °С ($T_{peak\ ср}=382$ °С) и 448–464 °С ($T_{peak\ ср}=454$ °С) (рис. 4). К высокотемпературному интервалу относятся образцы со средними значениями $OI_{ср}=218$ и $HI_{ср}=115$, к интервалу более низких температур относятся образцы, где $OI_{ср}=270$ и $HI_{ср}=152$.

Литологический тип осадков определялся на основе гранулометрического состава (табл. 2) с выделением песчаной (>63 мкм), алевритовой (от 2 до 63 мкм) и пелитовой (<2 мкм) фракций [21–23]. Согласно приведенной трёхкомпонентной классификации исследуемые осадки преимущественно алевритовым материалом (в большинстве образцов его доля составляет >50 %), что в целом соотносится с литологической типизацией осадков для горизонта 2–5 см тех же станций пробоотбора (публикация находится в печати). На станции 6505 отмечается доминирование пелитовой фракции (>50 %). Песчаная фракция в исследованных образцах практически отсутствует; только на станции 6005, расположенной в прибрежной зоне, ее доля составляет более 50 %.

Таблица 2. Параметры Rock-Eval для образцов поверхностных осадков, отобранных на шельфе моря Лаптевых

Table 2. Rock-Eval parameters for Laptev Sea surface sediments

Образец Sample	Долгота Longitude	Широта Latitude	Глубина, м Depth, m	T_{peak} , °С	S1, мг УВ/г (mg HC/g)	S2, мг УВ/г (mg HC/g)	S3, мг CO ₂ /г (mg CO ₂ /g)	PC (%)	RC (%)	TOC (%)	HI	OI	MinC (%)
6005	130,499	72,500	14,5	461	0,37	1,78	3,02	0,28	1,14	1,42	125	213	0,2
6006	130,499	72,707	18,5	462	0,65	2,92	5,74	0,5	2,21	2,71	108	212	0,4
6007	130,500	73,123	24,3	462	0,73	2,74	5,32	0,64	2,01	2,65	103	201	0,4
6008	130,500	72,911	22,0	462	0,71	2,61	4,82	0,48	1,79	2,27	115	212	0,3
6009	130,374	73,115	24,0	461	0,53	1,98	3,84	0,35	1,58	1,93	103	199	0,3
6013	130,276	73,593	23,5	464	0,28	1,12	1,92	0,21	0,74	0,95	118	202	0,2
6016	129,189	74,908	40,0	459	0,39	1,52	3,38	0,37	1,01	1,38	110	245	0,2
6027	127,797	76,892	64,0	386	0,17	1,01	1,98	0,17	0,47	0,64	158	309	0,2
6045	125,829	76,775	72,0	380	0,33	1,22	1,86	0,2	0,59	0,79	154	235	0,2
6053	128,453	76,739	65,0	390	0,34	1,52	3,32	0,28	0,98	1,26	121	263	0,2
6056	127,317	76,679	62,0	380	0,19	1	1,75	0,16	0,54	0,7	143	250	0,2
6058	125,419	76,396	52,0	369	0,11	0,87	1,3	0,13	0,35	0,48	181	271	0,1
6065	126,424	77,103	251,0	380	0,11	0,67	1,18	0,11	0,29	0,4	168	295	0,1
6068	120,614	77,246	185	401	0,19	0,92	2	0,16	0,53	0,69	133	290	0,2
6505	129,141	75,186	40,0	451	0,61	1,49	2,41	0,36	0,91	1,27	117	190	0,2
6527	120,655	77,301	375	389	0,58	1,57	2,56	0,34	0,79	1,13	139	227	0,2

Расшифровка параметров T_{peak} , S1, S2, S3, PC, RC, TOC, HI, OI, MinC приведена в тексте (раздел «Материалы и методы исследований»).

Parameters T_{peak} , S1, S2, S3, PC, RC, TOC, HI, OI, MinC are explained in the text (Section «Materials and methods»).

Параметры, регистрируемые методом Rock-Eval, отражают генетические особенности органического вещества биопродуцентов (морского или терригенного происхождения), а также процессы его преобразования на стадии диа- и катагенеза. В случае донных отложений наиболее информативными параметрами являются S1, S2, S3, RC и T_{peak} . Относительно высокие значения S1 и S2 характерны для морской пер-

вичной продукции, тогда как в наземном органическом материале отмечается повышение параметра S3 и доли остаточного углерода (RC). Различия обусловлены составом морского органического вещества – низкой концентрацией или отсутствием лигнина, кислородсодержащего полимера наземного происхождения, и более высоким содержанием липидов по сравнению с терригенной продукцией. В процессе пере-

работки и окисления (деградации) ОВ происходит увеличение доли кислородсодержащих соединений и, соответственно, уменьшение содержания водорода, что и отражается в значениях HI и OI для ОВ различного происхождения и степени преобразованности

[21]. Таким образом, свежесинтезированное ОВ современных осадков характеризуется высокими значениями параметра HI/OI (>2); тогда как для ОВ, претерпевшего цикл диагенетических преобразований, значения HI/OI снижаются.

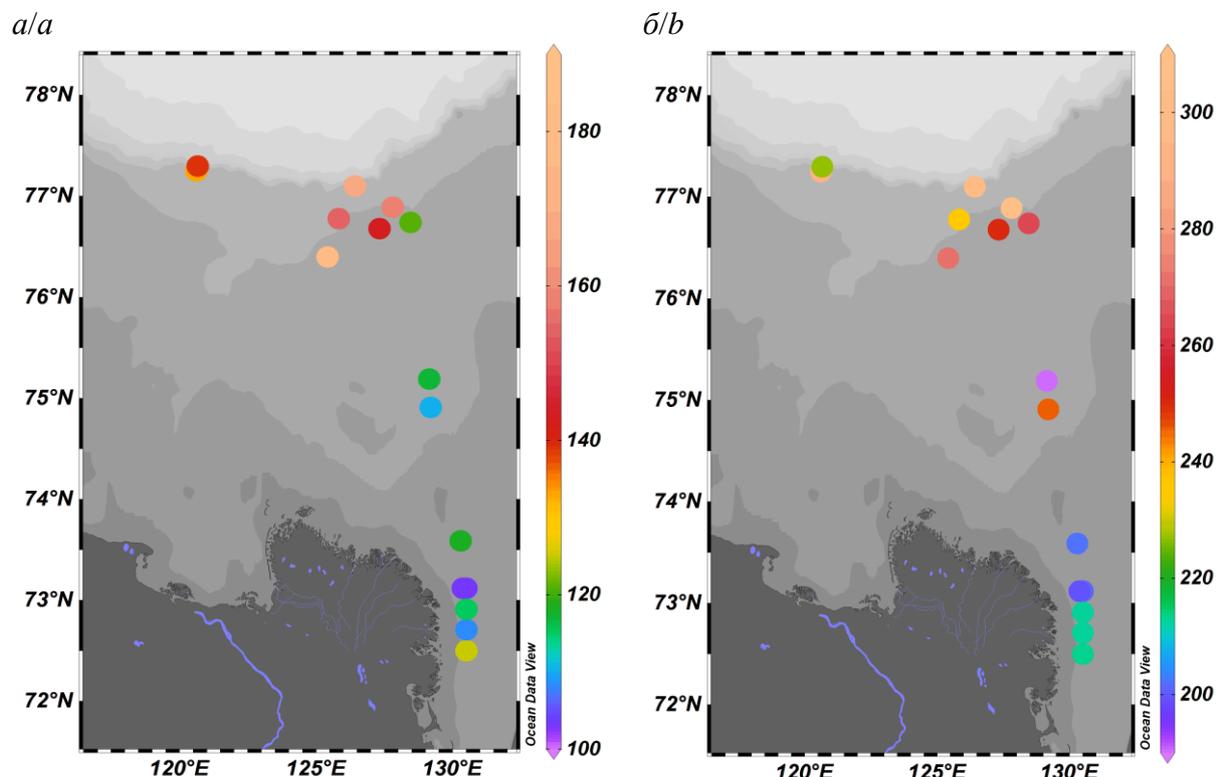


Рис. 4. Значения HI, мг УВ/г Сорг (а) и OI, мг CO₂/г Сорг (б) для поверхностных морских осадков шельфа моря Лаптевых

Fig. 4. HI (mg HC/g TOC) (a) and OI (mg CO₂/g TOC) (b) values of surface sediments across the Laptev Sea shelf

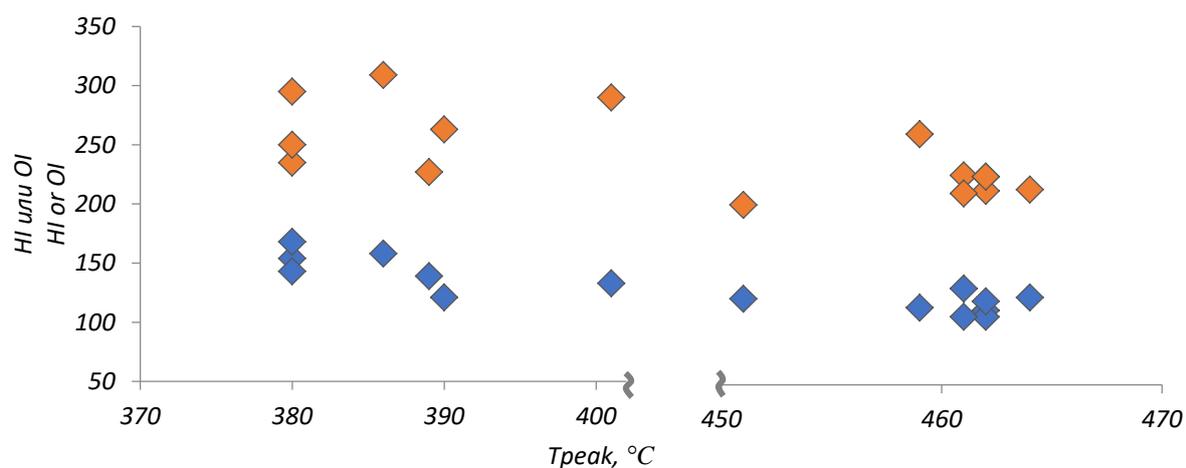


Рис. 5. Взаимосвязь кислородного и водородного индексов (оранжевые и синие ромбы, соответственно) и параметра Tpeak, °C

Fig. 5. Correlation of HI (blue symbols) and OI (orange symbols) and Tpeak, °C

Так, низкие значения НИ, не превышающие 200 УВ мг/г Сорг, вкпе с соотношением НИ/ОИ<1, указывают на доминирующий вклад наземного ОВ и/или значительную степень диагенетической преобразованности вещества для всех исследованных образцов, охватывающих профиль «прибрежная зона – континентальный склон» [24, 25].

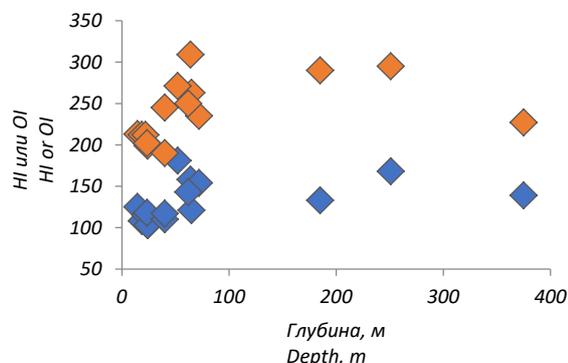


Рис. 6. Взаимосвязь кислородного и водородного индексов (оранжевые и синие ромбы, соответственно) и глубины отбора проб

Fig. 6. Correlation of HI (blue symbols) and OI (orange symbols) and sampling stations depths

По мере удаления от берега в осадках наблюдается ожидаемое уменьшение содержания органического углерода, что отмечалось многочисленными исследователями ранее [1, 2, 18, 21, 26 и др.]. Несмотря на слабую корреляцию между параметрами НИ, ОИ и глубиной станции отбора ($R^2 < 0,2$) (рис. 6), образцы можно условно разделить на две группы: станции 6005–6016 и 6505 на внутреннем шельфе, где $НИ < 130$, и станции 6027–6527 в области внешнего шельфа, где $НИ > 130$ (за исключением станции 6053). Значение $НИ = 130$ мг НС/г ТОС в данном случае может служить порогом перехода от доминирующего вклада наземного ОВ к влиянию первичной продукции. Подобным образом были определены пороговые значения НИ для незрелого ОВ осадков шельфа Карского моря и центральной части Северного Ледовитого океана, а также в осадках Гудзонова залива [17, 21, 27]. В указанных работах пороговое значение НИ составило 100 мг УВ мг/г Сорг. Более низкое значение НИ может быть связано со статистическим фактором: в указанных работах объектами исследований были керны четвертичных отложений, охватывающие глубину до нескольких десятков метров, и объем фактического материала составлял сотни образцов. Наша работа на текущем этапе ограничилась поверхностным горизонтом, но, несомненно, данный подход в дальнейшем будет расширен для большего объема образцов и охвата нижележащих горизонтов.

Предположительно, более высокое пороговое значение НИ может быть обусловлено особенностями состава ОВ, характерными для биогеохимического режима моря Лаптевых. Необходимо учитывать, что вклад ремобилизованного («древнего») ОВ, экспортируемого с продуктами береговой эрозии, и вклад

осадочного вещества, транспортируемого с речным стоком, где большую часть составляет современный органический материал, имеет различные геохимические параметры. По оценкам, приведенным в работе [28], около 60 % ОВ донных осадков в заливе Буор-Хая составляет ремобилизованное ОВ ледового комплекса. В предыдущих исследованиях уже было высказано предположение, что в отложениях ледового комплекса могла быть законсервирована свежесинтезированная биомасса, формировавшаяся в короткие вегетативные сезоны [29].

Таблица 3. Гранулометрический состав донных осадков восточной части моря Лаптевых

Table 3. Grain-size characteristics of bottom sediments across the eastern part of the Laptev Sea

№ станции Sampling station	Глубина, м Depth, m	Песок Sand (>63)	Алеврит Silt (2–63)	Пелит Clay (<2)
		мкм/μm		
6005	14,5	51,8	39,1	9,1
6006	18,5	0,1	69,3	30,6
6007	24,3	0,0	79,3	20,7
6008	22	0,0	73,2	26,8
6009	24	0,0	71,5	28,5
6013	23,5	0,0	76,9	23,1
6016	72	0,0	79,3	20,7
6027	64	0,0	84,0	16,0
6045	72	1,2	86,7	12,1
6053	65	0,4	83,6	16,0
6056	62	0,2	71	28,8
6058	52	7,7	80	12,3
6065	251	2,4	82,1	15,5
6068	185	0,0	84,8	15,2
6505	40	5,9	32,1	62,0
6527	375	0,0	73,1	26,9

Значения ОИ варьируются в более широких пределах. Параметр может отражать как экспорт уже окисленного ОВ с речным стоком и продуктами береговой эрозии, так и последующую деградацию аллохтонного и автохтонного ОВ в водной толще и по мере захоронения в осадках, поэтому важной задачей представляется разделение этих двух процессов.

Интерпретация значений Треак основана на термической стабильности различных органических соединений, присутствующих в осадочном веществе. Так, низкие температуры, как правило, характерны для свежесинтезированного ОВ, в том числе биомолекул, таких как целлюлоза и лигнин [9]; углеводородов морского ОВ [24]; низкие значения Треак также фиксируются при высоком содержании дезоксиугаров, образующихся в процессе активного микробного окисления во взвешенном ОВ [30]. Отметим, что для станций 6505 и 6016, находящихся в зоне сноса осадочного материала с близлежащих Новосибирских островов, ремобилизованного в результате береговой эрозии, характерны высокие значения Треак и повышение значений ОИ. При этом для станций, расположенных на внешнем шельфе, средняя величина Треак снижается, а диапазон значений ОИ остаётся прежним. Картина в прибрежной зоне отличается: здесь при сохранении высоких значениях Треак кислородный индекс в среднем на несколько

десятков ниже, чем для районов среднего шельфа. Предварительно можно сделать предположение, что снос эрозионного материала прослеживается повышенным индексом ОI и более высоким значением Треак, однако эта гипотеза требует подтверждения на большем объеме фактического материала.

Положительная корреляция между долей пелитовой фракции и содержанием кислородсодержащих структур ОВ (S3) дает основание предположить, что повторяющееся ресуспендирование осадка (главным образом, дисперсной фракции) регулярно подвергает окислению ассоциированное с матрицей зерен ОВ. В таком случае роль минеральной матрицы как фактора, препятствующего деградации ОВ в процессе переноса, может быть снижена, что было ранее отмечено и для осадков Гудзонова залива [27].

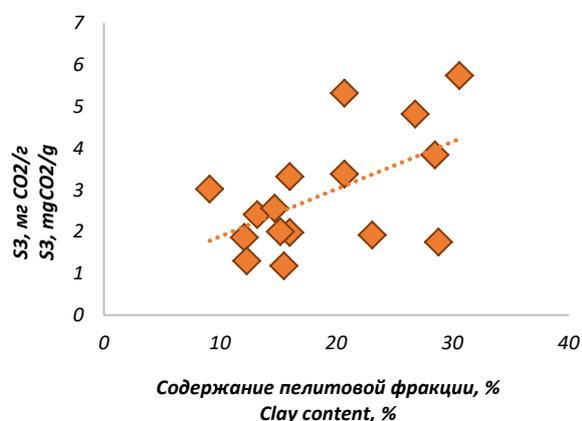


Рис. 7. Взаимосвязь параметра S3 (мгСО₂/г) и доли пелитовой фракции в осадках

Fig. 7. Correlation of S3 (mgCO₂/g) and the fraction of clay particles in surface sediments

Заключение

В рамках данной работы показано, что содержание органического углерода (Total organic carbon, TOC) в

исследуемых образцах варьируется в пределах от 0,40 до 2,73 %, при этом доля пиролизуемого углерода в общем объеме ТОС составляет от 20 до 30 %. В целом определяющий вклад в состав органического вещества вносят наземные источники осадочного материала: речной сток и береговая эрозия. В работе предпринята попытка разделить пиролитические подпериоды этих двух источников. Предварительные результаты указывают на возможность такого разделения на основе значений водородного (HI) и кислородного индексов (OI) и температуры Треак.

Для осадков также определено пороговое значение водородного индекса (HI=130 мг УВ/г Сорг), которое можно отнести к переходному значению преобладания морского или наземного источников в составе ОВ для данного района работ.

Зависимость содержания кислородсодержащих структур (S3) и доли пелитовой фракции дает основание предположить, что повторяющееся ресуспендирование осадка регулярно подвергает окислению ассоциированное с матрицей зерен ОВ. Таким образом, тезис о ведущей роли минеральной матрицы в обеспечении сохранности ОВ при латеральном переносе в системе суша–шельф моря Лаптевых требует дополнительных исследований.

Работа (постановка цели и задач, пробоподготовка, проведение пиролитического анализа, интерпретация результатов) выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-77-00067). Гранулометрический анализ образцов был выполнен при поддержке гранта РФФИ №20-05-00545. Отбор проб в 2018-2019 гг. проводился при частичной поддержке гранта РФФ №18-77-10004. Авторы выражают глубокую благодарность профессору Ивану Васильевичу Гончарову за постановку геохимических методов работы с современными осадками в Международной научно-образовательной лаборатории арктических морей Томского политехнического университета, а также ценные замечания и рекомендации при подготовке данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Activation of old carbon by erosion of coastal and subsea permafrost in Arctic Siberia / J.E. Vonk, L. Sánchez-García, B.E. van Dongen, V. Alling, D. Kosmach, A. Charkin, I.P. Semiletov, O.V. Dudarev, N.E. Shakhova, P. Roos, T.I. Eglinton, A. Andersson, Ö. Gustafsson // Nature. – 2017. – V. 489. – P. 137–140.
2. Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon / I. Semiletov, I. Pipko, Ö. Gustafsson, L.G. Anderson, V. Sergienko, S. Pugach, O. Dudarev, A. Charkin, A. Gukov, L. Bröder, A. Andersson, E. Spivak, N. Shakhova // Nature Geoscience. – 2016. – V. 9. – P. 361–365.
3. Deglacial mobilization of pre-aged terrestrial carbon from degrading permafrost / M. Winterfeld, G. Mollenhauer, W. Dummann, P. Kohler, L. Lembke-Jene, V.D. Meyer, J. Hefter, C. McIntyre, L. Wacker, U. Kokfelt, R. Tiedemann // Nature Communications. – 2018. – V. 9. – P. 3666.
4. Rapid CO₂ release from eroding permafrost in seawater / G. Tanski, D. Wagner, C. Knoblauch, M. Fritz, T. Sachs, H. Lantuit // Geophysical Research Letters. – 2019. – V. 46. – № 20. – P. 11244–11252.
5. Insights from Rock-Eval analysis on the influence of sample weight on hydrocarbon generation from Lower Permian organic matter rich rocks, West Bokaro basin, India / B. Hazra, C.Ö. Karacan, D.M. Tiwari, P.K. Singh, A.K. Singh // Marine and Petroleum Geology. – 2019. – V. 106. – P. 160–170.
6. Correlation of zooclast reflectance with Rock-Eval Tmax values within Upper Ordovician Cape Phillips Formation, a potential petroleum source rock from the Canadian Arctic Islands / D.P. Synnott, K. Dewing, O.H. Ardakani, M. Obermajer // Fuel. – 2018. – V. 2271. – P. 165–176.
7. Correlating Rock-Eval™ Tmax with bitumen reflectance from organic petrology in the Bakken Formation / A. Abarghani, M. Ostadhassan, T. Gentzis, H. Carvajal-Ortiz, S. Ocubalidet, B. Bubach, M. Mann, X. Hou // International Journal of Coal Geology. – 2019. – V. 205. – P. 87–104.
8. Evaluating the total oil yield using a single routine Rock-Eval experiment on as-received shales / J. Li, M. Wang, Z. Chen, S. Lu, C. Jiang, G. Chen, S. Tian // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2019. – V. 144. – P. 104707.
9. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitation / J.R. Disnar, B. Guillet, D. Keravis, C. Di Giovanni, D. Sebag // Organic Geochemistry. – 2003. – V. 34. – P. 327–343.
10. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation / D. Sebag, J.R. Disnar, B. Guillet, C. Di Giovanni, E.P. Verrecchia, A. Durand // European Journal of Soil Science. – 2006. – V. 57. – P. 344–355.
11. Диагенетическая трансформация органического вещества голоценовых осадков Черного моря по данным пиролиза /

- В.Н. Меленевский, С.В. Сарав, Е.А. Костырева, В.А. Каширцев // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58. – № 2. – С. 273–289.
12. Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Конышев А.С. Результаты исследования органического вещества современных осадков озера Белое (Западная Сибирь) по данным пиролитических методов // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 6. – С. 751–762.
 13. Liebezeit G., Wiesner M.G. Pyrolysis of recent marine sediments // I. Biopolymers. Advances in Organic Geochemistry. – 1990. – V. 16. – P. 1179–1185.
 14. Marchand C., Lallier-Vergus E., Baltzer F. The composition of sedimentary organic matter in relation to the dynamic features of a mangrove-fringed coast in French Guiana // Estuarine. Coastal and Shelf Science. – 2003. – V. 56. – P. 119–130.
 15. Семилетов И.П. Разрушение мерзлых пород побережья как важный фактор в биогеохимии шельфовых вод Арктики // Доклады Академии наук. – 1999. – Т. 368. – № 5. – С. 679–682.
 16. Coastal erosion vs riverine sediment discharge in the Arctic Shelf seas / V. Rachold, M.N. Grigoriev, F.E. Are, S.C. Solomon, E. Reimnitz, H. Kassens, M. Antonow // International Journal of Earth Sciences. – 2000. – V. 89. – P. 450–459.
 17. Proshutinsky A.Y., Johnson M.A. Two circulation regimes of the wind-driven Arctic Ocean // Journal Geophysical Research. – 1997. – V. 102. – P. 12493–12514.
 18. Stein R., Fahl K. The Laptev Sea: distribution, sources, variability and burial of organic carbon // The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean / Ed. by R. Stein, R.W. Macdonald. – Berlin: Springer-Verlag, 2004. – P. 213–236.
 19. Carrie J., Sanei H., Stern G. Standardisation of Rock-Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils // Organic Geochemistry. – 2013. – V. 46. – P. 38–53.
 20. Rock-Eval 6 technology: performances and developments / F. Behar, B. Beaumont, B. De, H.L. Pentead // Oil & Gas Science and Technology. Revue IFP. – 2001. – V. 56. – P. 111–134.
 21. Литологические особенности донных осадков и их влияние на распределение органического материала на территории Восточно-Сибирского шельфа / Е. Панова, А.Рубан., О. Дударев, Т. Тези, Л. Брёдер, О. Густафссон, А. Гринько, Н. Шахова, И. Гончаров, А. Мазуров, И. Семилетов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 8. – С. 94–105.
 22. Лихт Ф.П., Астахов А.С., Боцул А.И. Структура осадков и фации Японского моря. – Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1983. – 283 с.
 23. Shepard F.P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios // Journal of Sedimentary Petrology. – 1954. – V. 24 (3). – P. 151–158.
 24. Organic carbon sources and transformations in mangrove sediments: a Rock-Eval pyrolysis approach / C. Marchand, E. Lallier-Vergès, J.-R. Disnar, D. Kéravis // Organic Geochemistry. – 2008. – V. 39. – С. 408–421.
 25. Stein R., Boucsein B., Meyer H. Anoxia and high primary production in the Paleogene central Arctic Ocean: first detailed records from Lomonosov Ridge // Geophysical Research Letters. – 2006. – V. 33. – L18606.
 26. Fate of terrigenous organic matter across the Laptev Sea from the mouth of the Lena River to the deep sea of the Arctic interior / L. Bröder, T. Tesi, J. A. Salvadó, I. Semiletov, O. Dudarev, Ö. Gustafsson // Biogeosciences. – 2016. – V. 13. – P. 5003–5019.
 27. Characterization of sedimentary organic matter in recent marine sediments from Hudson Bay, Canada, by Rock-Eval pyrolysis / A.A. Hare, Z.Z.A. Kuzyk, R.W. Macdonald, H. Sanei, D. Barber, G.A. Stern, F. Wang // Organic Geochemistry. – 2014. – V. 68. – P. 52–60.
 28. Carbon isotopes and lipid biomarker investigation of sources, transport and degradation of terrestrial organic matter in the Buor-Khaya Bay, SE Laptev Sea / E.S. Karlsson, A. Charkin, O. Dudarev, I. Semiletov, J.E. Vonk, L. Sánchez-García, A. Andersson, Ö. Gustafsson // Biogeosciences. – 2011. – V. 8. – P. 1865–1879.
 29. Widespread release of old carbon across the Siberian Arctic echoed by its large rivers / Ö. Gustafsson, B.E. van Dongen, J.E. Vonk, O. Dudarev, I. Semiletov // Biogeosciences. – 2011. – V. 8. – P. 1737–1743.
 30. Meyers P.A., Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments // Organic Geochemistry. – 1993. – V. 20. – P. 867–900.

Поступила 03.06.2020 г.

Информация об авторах

Гершелис Е.В., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Кашинов Р.С., инженер Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Рубан А.С., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Оберемок И.А., магистрант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Леонов А.А., инженер отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета; младший научный сотрудник лаборатории пучково-плазменной инженерии поверхности Института сильноточной электроники СО РАН.

Черных Д.В., кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории акустической океанографии, Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН.

Дударев О.В., доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН.

Семилетов И.П., член-корреспондент РАН, доктор географических наук, заведующий лабораторией арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН; профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 551.35

IDENTIFYING SOURCES OF ORGANIC CARBON IN SURFACE SEDIMENTS OF LAPTEV SEA SHELF USING A ROCK-EVAL APPROACH

Elena V. Gershelis¹,
elenapanova@tpu.ru

Roman S. Kashapov¹,
kashapovrs@yandex.ru

Alexey S. Ruban¹,
ruban@tpu.ru

Irina A. Oberemok¹,
genuine.i@yandex.ru

Andrey A. Leonov^{1,2},
laa91@tpu.ru

Denis V. Chernykh³,
denis.chernykh.vl@gmail.com

Oleg V. Dudarev³,
dudarev@poi.dvo.ru

Igor P. Semiletov^{3,1},
ipsemiletov@alaska.edu

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Institute of High Current Electronics SB RAS,
4, Academichesky avenue, Tomsk, 634055, Russia.

³ Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences,
43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russia.

An increasing rate of degradation of coastal and subsea permafrost leads to remobilization of huge amounts of organic carbon. To know how this remobilized carbon behaves while being transported through the land-shelf system is crucially important for understanding an extremely fragile Arctic ecosystem.

This study is aimed at tracing the geochemical signals of organic matter along the profile from the coastal zone to the continental slope of the Laptev Sea, using the Rock-Eval approach. We investigated surface sediment samples obtained during the Arctic marine expeditions of 2018–2019 on the R/V «Akademik Mstislav Keldysh».

The most active oxidation of organic matter, exported with river runoff and products of coastal erosion, occurs in the coastal zone at a depth of several tens of meters. A significant effect on the organic matter composition is exerted by the sediment export from Novosibirsk Islands eroding coastlines. We assume that various products carried by river runoff and coastal erosion are characterized by various signatures detected by the Rock-Eval method (e.g., the OI and Tpeak values). It is also shown that the mineral matrix does not seem to provide a first-order control on preventing organic matter degradation during transport from the coastal zone to deep-sea basins.

Key words:

Pyrolysis, bottom sediments, organic matter, hydrocarbons, Arctic, Laptev Sea.

The research (goal setting, sample preparation, pyrolytic analysis, interpretation of results) was financially supported by the RSF (grant no. 19–77–00067). Grain size analysis was supported by the RFBR grant no. 20-05-00545. Sampling during Arctic expeditions in 2018–2019 was partially supported by the RSF (grant no. 18–77–10004). The authors express deep appreciation to professor Ivan V. Goncharov for development of geochemical methods at the International laboratory of Arctic seas at Tomsk Polytechnic University as well as for his valuable comments and recommendations on this paper.

REFERENCES

1. Vonk J.E., Sánchez-García L., Van Dongen B.E., Alling V., Kosmach D., Charkin A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Shakhova N., Roos P., Eglinton T.I., Andersson A., Gustafsson Ö. Activation of old carbon by erosion of coastal and subsea permafrost in Arctic Siberia. *Nature*, 2012, vol. 489, pp. 137–140.
2. Semiletov I., Pipko I., Gustafsson Ö., Anderson L.G., Sergienko V., Pugach S., Dudarev O., Charkin A., Gukov A., Bröder L., Andersson A., Spivak E., Shakhova N. Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon. *Nature Geoscience*, 2016, vol. 9, pp. 361–365.
3. Winterfeld, M., Mollenhauer, G., Dummman, W., Kohler P., Lembke-Jene L., Meyer V. D., Hefter J., McIntyre C., Wacker L., Kokfelt U., Tiedemann R. Deglacial mobilization of pre-aged terrestrial carbon from degrading permafrost. *Nature Communications*, 2018, vol. 9, 3666.
4. Tanski G., Wagner D., Knoblauch C., Fritz M., Sachs T., Lantuit H. Rapid CO₂ release from eroding permafrost in seawater. *Geophysical Research Letters*, 2019, vol. 46, no. 20, pp. 11244–11252.
5. Hazra B., Karacan C.Ö., Tiwari D.M., Singh P.K., Singh A.K. Insights from Rock-Eval analysis on the influence of sample weight on hydrocarbon generation from Lower Permian organic matter rich rocks, West Bokaro basin, India. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, vol. 106, pp. 160–170.
6. Synnott D.P., Dewing K., Ardakani O.H., Obermajer M. Correlation of zooclast reflectance with Rock-Eval Tmax values within Upper Ordovician Cape Phillips Formation, a potential petroleum source rock from the Canadian Arctic Islands. *Fuel*, 2018, vol. 2271, pp. 165–176.
7. Abarghani A., Ostadhassan M., Gentzis T., Carvajal-Ortiz H., Ocubalidet S., Bubach B., Mann M., Hou X. Correlating Rock-Eval™ Tmax with bitumen reflectance from organic petrology in the Bakken Formation. *International Journal of Coal Geology*, 2019, vol. 205, pp. 87–104.
8. Li J., Wang M., Chen Z., Lu S., Jiang C., Chen G., Tian S. Evaluating the total oil yield using a single routine Rock-Eval experiment on as-received shales. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, vol. 144, 104707.
9. Disnar J.-R., Guillet B., Keravis D., Di Giovanni C., Sebag D. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitation. *Organic Geochemistry*, 2003, vol. 34, pp. 327–343.

10. Sebag D., Disnar J.-R., Guillet B., Di Giovanni C., Verrecchia E.P., Durand A. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science*, 2006, vol. 57, pp. 344–355.
11. Melenevskii V.N., Saraev S.V., Kostyreva E.A., Kashirtsev V.A. Diagenetic transformation of organic matter of the Holocene Black sea sediments according to pyrolysis data. *Geology and Geophysics*, 2017, vol. 58, no. 2, pp. 273–289. In Rus.
12. Melenevskii V.N., Leonova G.A., Konyshov A.S. The organic matter of the recent sediments of lake Beloe. *Geology and Geophysics*, 2011, vol. 52, no. 6, pp. 751–762. In Rus.
13. Liebezeit G., Wiesner M.G. Pyrolysis of recent marine sediments. *I. Biopolymers. Advances in Organic Geochemistry*, 1990, vol. 16, pp. 1179–1185.
14. Marchand C., Lallier-Vergès E., Baltzer F. The composition of sedimentary organic matter in relation to the dynamic features of a mangrove-fringed coast in French Guiana. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2003, vol. 56, p. 119–130.
15. Semiletov I.P. Destruction of the coastal permafrost ground as an important factor in biogeochemistry of the Arctic Shelf waters. *Doklady Russian Academy Sciences*, 1999, vol. 368, pp. 679–682. In Rus.
16. Rachold V., Grigoriev M.N., Are F.E., Solomon S., Reimnitz E., Kassens H., M. Antonow. Coastal erosion vs riverine sediment discharge in the Arctic Shelf seas. *International Journal of Earth Sciences*, 2000, vol. 89, pp. 450–459.
17. Proshutinsky A.Y., Johnson M.A. Two circulation regimes of the wind-driven Arctic Ocean. *Journal Geophysical Research*, 1997, vol. 102, pp. 12493–12514.
18. Stein R., Fahl K. The Laptev Sea: distribution, sources, variability and burial of organic carbon. *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean*. Eds. R. Stein, R.W. Macdonald. Berlin, Springer-Verlag, 2004, pp. 213–236.
19. Carrie J., Sanei H., Stern G. Standardisation of Rock-Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils. *Organic Geochemistry*, 2013, vol. 46, pp. 38–53.
20. Behar F., Beaumont B., De B., Penteadó H.L. Rock-Eval 6 technology: performances and developments. *Oil & Gas Science and Technology, Revue IFP*, 2001, vol. 56, pp. 111–134.
21. Panova E., Ruban A., Dudarev O., Tesi T., Bröder L., Gustafsson O., Grinko A., Shakhova N., Goncharov I., Mazurov A., Semiletov I. Lithological features of surface sediment and their influence on organic matter distribution across the East-Siberian arctic shelf. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 8, pp. 94–105. In Rus.
22. Likht F.R. *Struktura osadkov i fatsii Yaponskogo moray* [Sediment structure and facies of Japan Sea]. Vladivostok, Far East Research Center Publ., 1983. 283 p.
23. Shepard F.P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1954, vol. 24, no. 3, pp. 151–158.
24. Marchand C., Lallier-Vergès E., Disnar J.-R., Kérais D. Organic carbon sources and transformations in mangrove sediments: a Rock-Eval pyrolysis approach. *Organic Geochemistry*, 2008, vol. 39, pp. 408–421.
25. Stein R., Boucsein B., Meyer H. Anoxia and high primary production in the Paleogene central Arctic Ocean: first detailed records from Lomonosov Ridge. *Geophysical Research Letters*, 2006, vol. 33, L18606.
26. Bröder L., Tesi T., Salvadó J.A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Gustafsson Ö. Fate of terrigenous organic matter across the Laptev Sea from the mouth of the Lena River to the deep sea of the Arctic interior. *Biogeosciences*, 2016, vol. 13, pp. 5003–5019.
27. Hare A.A., Kuzyk Z.Z.A., Macdonald R.W., Sanei H., Barber D., Stern G.A., Wang F. Characterization of sedimentary organic matter in recent marine sediments from Hudson Bay, Canada, by Rock-Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 2014, vol. 68, pp. 52–60.
28. Karlsson E.S., Charkin A., Dudarev O., Semiletov I., Vonk J.E., Sánchez-García L., Andersson A., Gustafsson Ö. Carbon isotopes and lipid biomarker investigation of sources, transport and degradation of terrestrial organic matter in the Buor-Khaya Bay, SE Laptev Sea. *Biogeosciences*, 2011, vol. 8, pp. 1865–1879.
29. Gustafsson O., Van Dongen B.E., Vonk J.E., Dudarev O.V., Semiletov I.P. Widespread release of old carbon across the Siberian Arctic echoed by its large rivers. *Biogeosciences*, 2011, vol. 8, pp. 1737–1743.
30. Meyers P.A., Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, 1993, vol. 20, pp. 867–900.

Received: 3 June 2020.

Information about the authors

Elena V. Gershelis, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Roman S. Kashapov, engineer, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexey S. Ruban, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Irina A. Oberemok, master-student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Andrey A. Leonov, engineer, National Research Tomsk Polytechnic University; junior researcher, Institute of High Current Electronics SB RAS.

Denis V. Chernykh, Cand. Sc., senior researcher, Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences.

Oleg V. Dudarev, Dr. Sc., leading researcher, Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences.

Igor P. Semiletov, corresponding member of the RAS, Dr. Sc., head of the laboratory, Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences; professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 552.321.5,6

ПЕТРОЛОГИЯ КЫЗЫР-БУРЛЮКСКОГО МАФИТ-УЛЬТРАМАФИТОВОГО МАССИВА (СЕВЕРО-ВОСТОК ЗАПАДНОГО САЯНА)

Чернышов Алексей Иванович¹,
aich@ggf.tsu.ru

Воробьева Анастасия Владимировна¹,
vorobyevaanastasia@gmail.com

Юричев Алексей Николаевич¹,
juratur@sibmail.com

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

Актуальность исследования. В Западном Саяне установлены многочисленные интрузивные мафит-ультрамафитовые тела. Их формационная принадлежность и металлогенная специализация до настоящего времени остаются до конца не выясненными и постоянно привлекают внимание как производственных, так и научных организаций, в связи с их металлогенной специализацией на хром, никель, медь, благородные металлы. Для выяснения их формационной принадлежности нами получены оригинальные результаты петрологического исследования мафит-ультрамафитового Кызыр-Бурлюкского массива, которые позволяют выявить условия его формирования, последующего преобразования в процессе длительной эволюции на уровнях верхней мантии–земная кора.

Объекты: мафит-ультрамафитовый Кызыр-Бурлюкский массив. Он расположен в северо-восточной части Западного Саяна и, совместно с Калнинским и Эргакским массивами, является составной частью потенциально хромитоносных массивов Амыльского рудного района.

Методы. Петрографическое изучение ультрамафитов проводилось на поляризационном микроскопе AxioScope-40 Carl Zeiss. Диагностика химического состава силикатных и рудных минералов выполнена методом рентгеноспектрального микроанализа с применением электронного сканирующего микроскопа Tescan Vega II LMU, оборудованного энергодисперсионным Oxford INCA Energy 350 и волнодисперсионным Oxford INCA Wave 700 спектрометрами.

Результаты. Согласно проведенному петрологическому исследованию Кызыр-Бурлюкский массив представлен главным образом предельно деплетированными дунитами, сформировавшимися в верхней мантии, на уровнях которой они претерпели интенсивные высокотемпературные пластические деформации внутрикристаллическим трансляционным скольжением при подчиненной роли синтетектонической рекристаллизации. В коровых условиях, под воздействием более поздних габброидных интрузивов, дуниты подвергались высокотемпературному метасоматозу с образованием пород верлит-клинопироксенитовой ассоциации.

Ключевые слова:

Западный Саян, офиолиты, ультрамафиты, дуниты, габброиды, петрография, минералогия.

Введение

Объектом изучения являются породы Кызыр-Бурлюкского мафит-ультрамафитового массива, который совместно с Калнинским и Эргакским хромитоносными массивами [1] входят в структуру Куртушибинского офиолитового пояса, расположенного в северо-восточной части Западного Саяна [2]. Массивы Эргакский, Калнинский, Кызыр-Бурлюкский располагаются последовательно в направлении с северо-востока на юго-запад и представлены в различной степени деплетированными ультрамафитами [3]. Первый массив является наименее деплетированным и сложен преимущественно гарцбургитами, дунитами и частично лерцолитами. Во втором степень деплетирования возрастает, в его строении принимают участие гарцбургиты и дуниты. Третий исследуемый массив, по нашему мнению, является наиболее деплетированным, так как сложен только дунитами.

Дуниты Кызыр-Бурлюкского массива, в отличие от двух других, прорываются многочисленными интрузивными телами габброидов, под влиянием которых в результате высокотемпературных метасомати-

ческих процессов дуниты в их экзоконтактных зонах подвергались неравномерной клинопироксенизации с образованием пироксеновых дунитов и верлитов. Подобные процессы клинопироксенизации ультрамафитов являются довольно распространенным явлением среди метаморфических перидотитов офиолитовых комплексов [1, 4–6].

Методы исследования

При проведении работы использовались оригинальные образцы пород, которые были отобраны на Кызыр-Бурлюкском массиве при выполнении хозяйственных исследований по заказу Красноярского научно-исследовательского института геологии и минерального сырья (КНИИГиМС). Детальное петрографическое изучение ультрамафитов проводилось на поляризационном микроскопе AxioScope-40 фирмы Carl Zeiss на кафедре петрографии ТГУ, что позволило детально изучить состав пород и провести их типизацию. Вещественный состав породообразующих минералов определялся методом рентгеноспектрального микроанализа с применением электронного сканирующего микроскопа Tescan Vega II LMU, совме-

щенного со спектрометрами энергетической (Oxford INCA Energy350) и волновой (Oxford INCA Wave) дисперсии в ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» при ТГУ (г. Томск).

Геологическое строение Кызыр-Бурлюкского массива

Кызыр-Бурлюкский массив расположен на западном склоне хребта Эргак-Таргак-Тайга, слагаемая водо-раздел рр. Пряха–Кызыр–Бурлюк, правых притоков р. Амыл (рис. 1). Массив имеет удлиненную форму, ориентирован в северо-западном направлении с крутым погружением в северо-восточном направлении. Мощность массива составляет от 1 до 2,5 км. Вдоль юго-западного контакта массива картируется зона серпентинового меланжа на контакте с вмещающими зелеными сланцами амьельской свиты (V-С₁). С северо-востока массив перекрывается более молодыми осадочными отложениями федоровской свиты (S₂).

Массив сложен преимущественно дунитами довольно свежего облика и редкими жильными телами ортопироксенитов [7]. Дуниты прорываются многочисленными мелкими субизометричными интрузивными телами и дайками габброидов. Дайки имеют субнормальную ориентировку по отношению к простираанию массива и, очевидно, образовались при внедрении расплава вдоль трещин отрыва, возникших при поперечном сдавливании массива [8]. В экзоконтактовых зонах габброидов постоянно обнаруживаются породы верлит-клинопироксеновой ассоциации, с неравномерным распределением клинопироксена. Они представлены клинопироксенизированными дунитами и верлитами, которые являются реакционно-метасоматическими образованиями, и возникли в результате воздействия высокотемпературных основных расплавов на консолидированные дуниты. Массив и вмещающие его породы федоровской свиты интродуцируются мелким штоком гранодиоритов более молодого возраста (D₁). В эндоконтактовых частях массива и вдоль разломов отмечается интенсивная серпентинизация (антгоритизация).

Петрографическая характеристика

Дуниты представлены преимущественно крупнозернистыми породами, которые обычно пластически деформированные. Для слагающих их зерен оливина отмечается субблоковое и мозаичное погасание, характерны полосы сброса, а по краям зерен проявляется синтетектоническая рекристаллизация. Проявление этих признаков является непременным атрибутом метаморфических ультрамафитов в офиолитовых комплексах и указывает на процессы пластического течения исходного мантийного вещества [10–16]. Совокупность этих признаков отражается в разнообразных микроструктурных типах дунитов, описанных в многочисленных российских и зарубежных источниках [1, 10, 17–20]. Типизация дунитов Кызыр-Бурлюкского массива проведена нами по классификации французских петрологов [17, 21].

Среди дунитов массива нами выделены два микроструктурных типа: протогранулярный (рис. 2, а) и порфирокластовый (рис. 2, б). Для протогранулярного

типа характерны крупные субизометричные зёрна с размерами до 10 мм. Для них устанавливается как однородное, так и волнистое погасание, встречаются полосы сброса [17]. Порфирокластовый тип обусловлен процессами наложенной синтетектонической рекристаллизации [13], которая проявляется по периферии крупных зерен и сопровождается образованием мелких индивидов зерен оливина с размерами менее 0,5 мм. Зерна хромшпинелидов встречаются редко в виде вкрапленности, их размер менее 0,5 мм. Они имеют субизометричную, реже эвгедральную форму.

Ортопироксениты являются практически мономинеральными породами с крупнозернистой структурой (рис. 2, в). В них в виде редкой вкрапленности встречаются мелкие зерна оливина, клинопироксена и хромшпинелидов. Размер зёрен ортопироксена до 10 мм, иногда более. Форма их субизометричная, реже слабо удлиненная. В них иногда отмечаются признаки пластических деформаций в виде неоднородного погасания и полос сброса, обусловленных высокотемпературным пластическим течением [21]. В деформированных участках проявляется дезинтеграция крупных зерен на мелкие индивиды. Оливин и клинопироксен встречаются в виде мелких неправильных по форме зерен с размерами менее 2 мм. Иногда клинопироксен образует графические пластинчатые индивиды вдоль спайности зерен ортопироксена. Хромшпинелиды образуют неправильные по форме зерна с размерами менее 1 мм.

Верлиты представлены среднезернистыми породами. Они сложены преимущественно оливином, при подчиненной роли клинопироксена со значительной количественной вариацией ~15–40 %. Для зерен оливина характерна субизометричная форма с круглыми границами, их размер составляет 2–5 мм. Они обычно имеют однородное погасание (рис. 2, в, г), реже обнаруживают слабоволнистое, иногда в них отмечаются единичные полосы пластического излома. Клинопироксен образует неправильные и субизометричные зерна, ксеноморфные по отношению к индивидам оливина. Их размер 2–5 мм, иногда до 8 мм. Зёрна клинопироксена имеют однородное погасание, редко проявляется слабовыраженное неоднородное. Хромшпинелиды отмечаются в виде акцессорной примеси (менее 1 %) мелких черных зерен с размерами менее 0,5 мм.

Метагаббро, в отличие от дунитов, представляют собой тонкозернистые породы. Для них характерна габбро-офитовая структура, иногда проявляется пойкилоофитовая. Они сложены преимущественно плагиоклазом, при подчиненной роли клинопироксена. В них в небольшом количестве присутствуют лейкоксен и магнетит. Зерна плагиоклаза имеют призматическую и таблитчатую форму, их размер 1–2 мм. Они выделяются по наличию полисинтетических двойников и серых цветов интерференции (рис. 2, е). Плагиоклаз соответствует андезин-лабрадору № 50, состав которого определен по углу симметричного погасания (27°). Клинопироксен в породе наблюдается в виде субизометричных и неправильных по форме зёрен с размерами

0,5–1 мм. Наиболее крупные индивиды наблюдаются в виде порфирированных вкрапленников, в них отмечаются призматические зерна плагиоклаза с образованием пойкилоофитовой структуры.

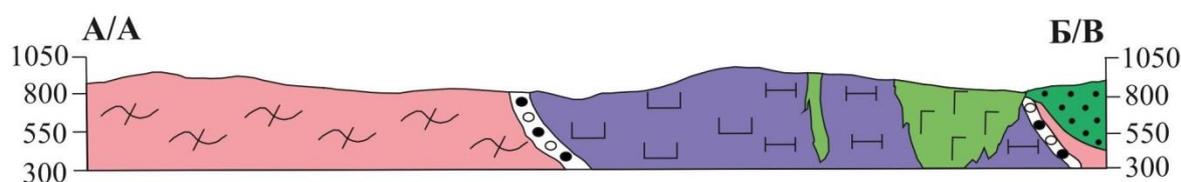
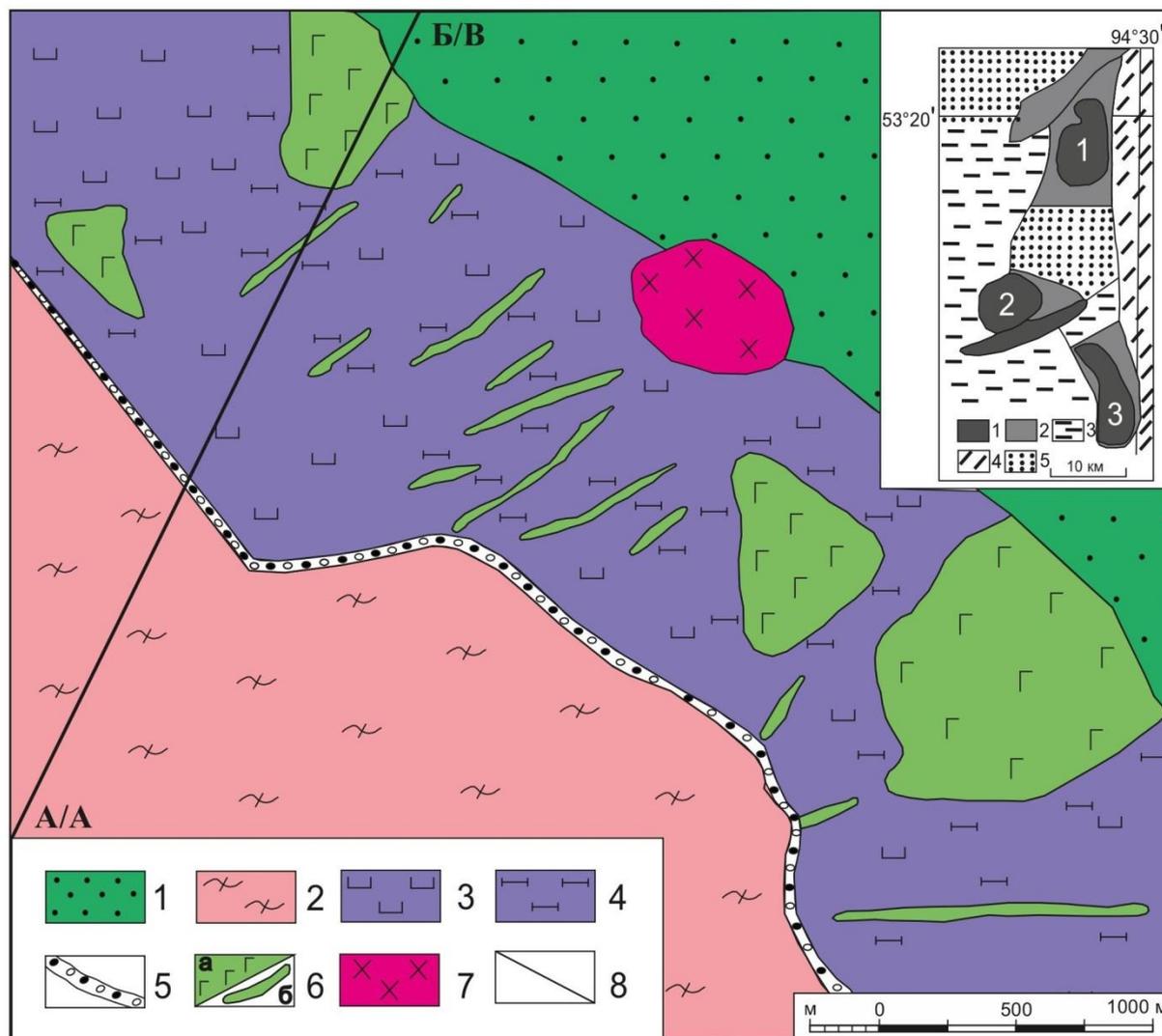


Рис. 1. Геологическая карта Кызыр-Бурлюкского массива (составлена С.В. Лодыгиным при проведении ревизионно-поисковых работ на хромиты в 2008–2011 гг.): 1 – осадочные отложения федоровской свиты (S_2fd), 2 – сланцы по основным вулканитам амьльской свиты ($V-C_{1am}$), 3–6 – иджимский габбро-ультрамафитовый комплекс ($R_3?id$): 3 – дуниты, 4 – верлиты, 5 – меланж, 6 – габбро: а) штоки, б) дайки, 7 – диориты кызыкчадрского комплекса (D_1kzk); 8 – достоверные геологические границы. На врезке схема строения Куртушибинского офиолитового пояса в северо-восточной части Западного Саяна [9]: 1 – ультрамафиты (массивы: 1 – Эргакский, 2 – Калнинский, 3 – Кызыр-Бурлюкский); 2 – вулканогенно-осадочные толщи: metabазальты, плагиориолиты, сланцы кремнистые, углистые, глаукофановые; 3, 4 – каледонские складчатые системы: 3 – Западно-Саянская, 4 – Хемчикско-Систигхемская; 5 – среднепалеозойские впадины

Fig. 1. Geological map of Kizir-Burluisky massif (compiled by S.V. Lodygin when carrying out revision and prospecting works for chromites in period of 2008–2011): 1 – sedimentary rock of Fedorovskaya Formation (S_2fd), 2 – shales by basic volcanics of Amylskaya Subformation ($V-C_{1am}$), 3–6 – idzhimsky gabbro-ultrabasite complex ($R_3?id$): 3 – dunites, 4 – wehrlites, 5 – melange, 6 – gabbro: a) stocks, b) dikes, 7 – diorite kizikchadrsky intrusive complex (D_1kzk); 8 – reliable contact line. On sidebar [9]: scheme of structure of Kurtushibinsky ophiolite belt in north-eastern part of Western Sayan: 1 – ultramafites (massifs: 1 – Ergaksky, 2 – Kabinsky, 3 – Kizir-Burluisky); 2 – volcanogenic-sedimentary layers: metabasalts, plagioriolites, siliceous, carbonaceous, glaucophane schists; 3, 4 – Caledonian fold systems: 3 – West-Sayanskaya, 4 – Khemchik-Systighemskaya; 5 – Middle Paleozoic depressions

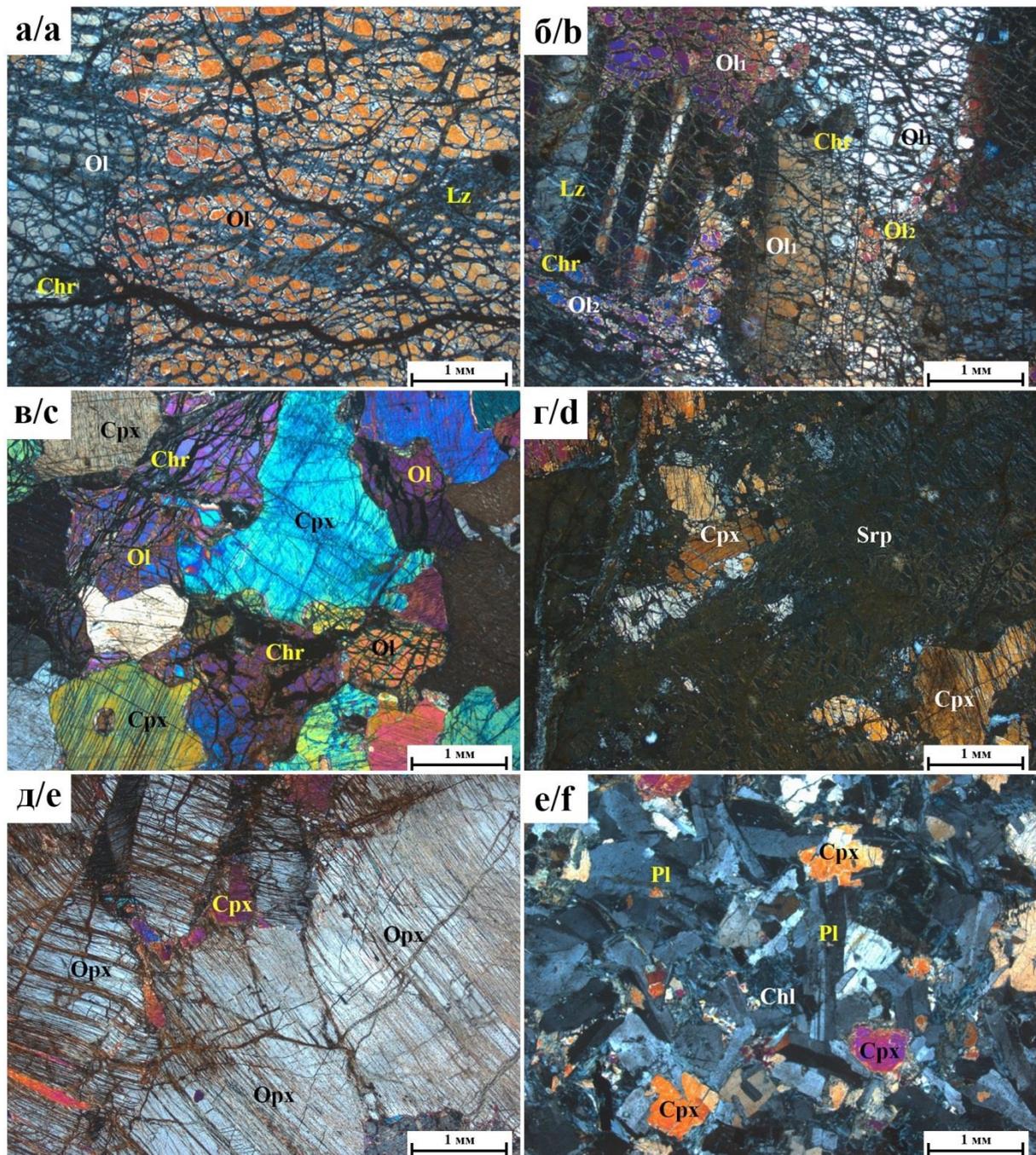


Рис. 2. Микроструктуры ультрамафитов и габбро: а, б) дуниты: а) протогранулярный тип (обр. 7012); б) порфи-
 рокластовый тип (обр. 7013); в) верлит (обр. 7028); г) серпентинизированный верлит (обр. 7029); д) орто-
 пироксенит (обр. 7021); е) габбро (обр. 7009). ОI – оливин, ОI₁ – крупные индивиды оливина, ОI₂ – мелкие ре-
 кристаллизованные зерна оливина, Srp – серпентин, Lz – лизардит, Срх – клинопироксен, Орх – ортопироксен,
 Pl – плагиоклаз, Chl – хлорит, Chr – хромшпинелид. Фото с анализатором

Fig. 2. Microstructures of ultramafic and gabbro: a, b) dunites: a) protogranular (smp. 7012); b) porphyroclastic (smp.
 7013); c) wehrlite (smp. 7028); d) serpentinized wehrlite (smp. 7029); e) orthopyroxenite (smp. 7021); f) gabbro
 (smp. 7009). Ol – olivine, Ol₁ – large grains of olivine, Ol₂ – fine recrystallized grains of olivine, Srp – serpentine,
 Lz – lizardite, Cpx – clinopyroxene, Opx – orthopyroxene, Pl – plagioclase, Chl – chlorite, Chr – chromspinelide.
 Photo with analyzer

Особенности минералогического состава ультрамафитов

Оливин в дунитах Кызыр-Бурлюкского массива по содержанию фаялитовой составляющей (Fa) соответствует пограничному составу форстерит-хризолит и отличается от оливина из дунитов и гарцбургитов

Калнинского и Эргакского массивов большей железистостью, в последних он соответствует форстериту (таблица). Оливины из дунитов Кызыр-Бурлюкского массива отличаются от оливинов из Калнинского и Эргакского массивов уменьшением содержаний NiO и увеличением CaO. В ряду от дунитов к верлитам в

Кызыр-Бурлюкском массиве намечается увеличение Fa оливина до 13,41 % (магнезиального хризолита).

При этом CaO в оливине из верлитов полностью исчезает, а содержание NiO остается неизменным.

Таблица. Химический состав оливинов в ультрамафитах (в мас. %)

Table. Chemical composition of olivines of ultramafic rocks (wt. %)

Массивы Massifs	Кызыр-Бурлюкский Kizir-Burluksky				Калнинский Kalninsky			Эргакский Ergaksky		
	7003 Д/Д	7006 Д/Д	7025 В/В	7028 В/В	7081 Д/Д	7045 Д/Д	7073 Г/Н	204 Д/Д	220/1 Д/Д	4076/1 Г/Н
SiO ₂	40,8	40,60	40,61	40,40	41,04	41,11	40,55	41,62	42,37	40,01
FeO	10,2	10,55	11,00	12,88	7,51	7,34	8,6	6,24	6,94	7,55
MgO	48,7	48,46	48,03	46,66	50,79	50,97	49,86	51,8	49,93	48,96
CaO	0,19	0,18	0,00	0,00	0,10	0,10	0,03	0,00	0,00	0,00
NiO	0,25	0,28	0,28	0,27	0,44	0,35	0,41	0,33	0,3	0,3
Total	100,2	100,1	100,4	100,2	100,0	100,0	99,6	99,99	99,24	96,82
Fa	10,48	10,88	11,38	13,41	7,66	7,47	8,82	6,33	7,23	7,96

Примечание. Д – дуниты; В – верлиты; Г – гарцбургиты. Fa (%) = Fe/(Fe+Mg) × 100.

Note. D – dunites; V – wehrlites; H – harzburgites. Fa (%) = Fe/(Fe+Mg) × 100.

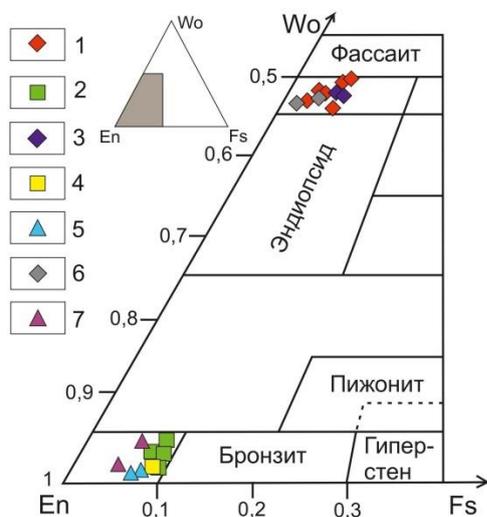


Рис 3. Составы орто- и клинопироксенов из верлитов, гарцбургитов и ортопироксенитов Кызыр-Бурлюкского, Калнинского и Эргакского массивов: 1–2 – Кызыр-Бурлюкский массив: 1 – верлиты, 2 – ортопироксениты; 3–5 – Калнинский массив: 3 – диопсидиты, 4 – ортопироксениты, 5 – гарцбургиты; 6–7 – Эргакский массив: 6 – диопсидиты, 7 – гарцбургиты

Fig. 3. Compositions of ortho- and clinopyroxenes from wehrlites, harzburgites and orthopyroxenites of Kizir-Burluksky, Kalninsky and Ergaksky massifs. Legend: 1–2 – Kizir-Burluksky massif: 1 – wehrlites, 2 – orthopyroxenites; 3–5 – Kalninsky massif: 3 – diopsidites, 4 – orthopyroxenites, 5 – harzburgites; 6–7 – Ergaksky massif: 6 – diopsidites, 7 – harzburgites

Пироксены. Составы ортопироксенов в ортопироксенитах Кызыр-Бурлюкского массива являются практически идентичными составам ортопироксена из ортопироксенитов и гарцбургитов Калнинского и Эргакского массивов и соответствуют энстатиту (рис. 3). Аналогичными оказываются составы клинопироксена из верлитов Кызыр-Бурлюкского массива и из диопсидитов Калнинского и Эргакского массивов, их составы отвечают главным образом диопсиду (рис. 3).

Хромшпинелиды из дунитов Кызыр-Бурлюкского массива заметно отличаются по своему составу от хромшпинелидов Калнинского и Эргакского массивов (рис. 4). В Кызыр-Бурлюкском массиве они более глиноземистые и соответствуют хромпикотитам и субферриаломохромитам. Составы хромшпинелидов из дунитов Калнинского и Эргакского массива являются практически идентичными и представлены преимущественно хромитами и реже алюмохромитами. При этом хромшпинелиды из гарцбургитов Эргакского массива относятся к более глиноземистым разновидностям по отношению к гарцбургитам Калнинского массива. Хромшпинелиды в ортопироксенитах соответствуют преимущественно алюмохромитам и реже хромитам и являются близкими по составу хромшпинелидам из дунитов и гарцбургитов сравниваемых массивов. Хромшпинелиды из верлитов и дунитов Кызыр-Бурлюкского массива являются близкими по своему составу и представлены преимущественно хромпикотитами и частично субферриаломохромитами. При этом отмечается возрастание глиноземистости хромшпинелидов в верлитах с увеличением количественной роли клинопироксена.

Обсуждение результатов

Проведенные исследования показали, что ультрамафиты Кызыр-Бурлюкского массива являются предельно деплетированными мантийными образованиями и представлены только дунитами, которые характерны для нижних частей офиолитовых комплексов [16]. Тогда как состав ультрамафитов в сравниваемых Эргакском и Калнинском массивах отражает неоднородную степень деплетирования исходного мантийного субстрата. Первый из них является наименее деплетированным и сложен преимущественно гарцбургитами, дунитами при подчиненной роли лерцолитов. Во втором степень деплетирования возрастает, в его строении принимают участие только гарцбургиты и дуниты. Ортопироксениты в массивах являются составной частью дунит-гарцбургитового комплекса.

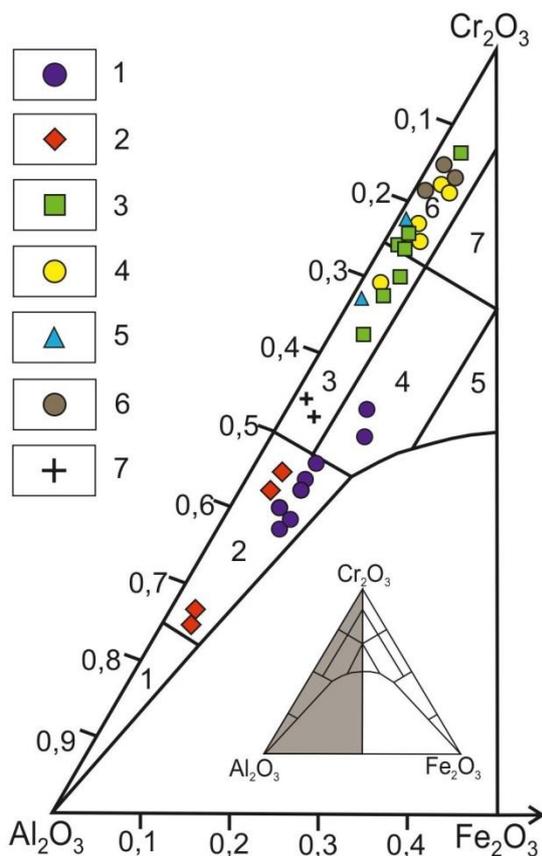


Рис. 4. Диаграмма составов хромшпинелидов из ультрамафитов Кызыр-Бурлюкского и Калнинского массивов. Поля на диаграмме [22]: 1 – пикотит, 2 – хромпикотит, 3 – алюмохромит, 4 – субферриалюмохромит, 5 – ферриалюмохромит, 6 – хромит, 7 – субферрихромит. 1–3 – Кызыр-Бурлюкский массив: 1 – дуниты, 2 – верлиты, 3 – ортопироксениты; 4–5 – Калнинский массив: 4 – дуниты, 5 – гарцбургиты, 6–7 – Эргакский массив: 6 – дуниты, 7 – гарцбургиты

Fig. 4. Chromite composition diagram of ultramafites from Kizir-Burluisky, Kalninsky and Ergaksky massifs. The fields in diagram [22]: 1 – pikotite, 2 – chromopikotite, 3 – alumochromite, 4 – subferriallumochromite, 5 – ferriallumochromite, 6 – chromite, 7 – subferrichromite. 1–3 – Kizir-Burluisky massif: 1 – dunites, 2 – wehrlites, 3 – orthopyroxenites; 4–5 – Kalninsky massif: 4 – dunites, 5 – harzburgites; 6–7 – Ergaksky massif: 6 – dunites, 7 – harzburgites

На этапе консолидации Кызыр-Бурлюкского массива, в результате внедрения более поздних малых интрузивных тел основного состава, дуниты претерпели высокотемпературные реакционно-метасоматические преобразования. Под воздействием метасоматических растворов, генерируемых габброидными интрузивами, дуниты подвергались клинопироксенизации с неравномерным распределением клинопироксена [1, 9]. При этом в экзоконтактовых зонах интрузивных тел образовывались верлиты с высоким содержанием клинопироксенов, вплоть до образования клинопироксенитов. С удалением от контакта количество клинопироксена убывает с образованием переходных

разностей в ряду: верлиты – клинопироксенизированные дуниты – дуниты.

Установлено что в процессе клинопироксенизации исходных дунитов главным образом изменялись составы оливина и хромшпинелидов. Происходило возрастание железистости оливина ($Fa=10,48-10,88$) в дунитах Кызыр-Бурлюкского массива по сравнению с оливином ($Fa=7,47-8,52$) из неизменных дунитов Эргакского и Калнинского массивов. В процессе возрастания степени клинопироксенизации в верлитах происходило дальнейшее увеличение железистости оливина, до магнезиального хризолита ($Fa=11,38-13,41$).

Для CaO в оливине отмечается специфическое поведение в процессе клинопироксенизации. По сравнению с исходными оливинами из неизменных дунитов Эргакского и Калнинского массивов, содержание CaO увеличивается в оливине из дунитов Кызыр-Бурлюкского массива, подвергшихся высокотемпературному метасоматозу. Однако с увеличением степени метасоматоза в новообразованных верлитах CaO в оливине полностью исчезает. Это, вероятно, связано с тем, что в процессе увеличения интенсивности метасоматоза происходила диффузия (миграция) CaO из оливинов в состав новообразованных клинопироксенов.

Содержания NiO в оливинах как из дунитов, так и из верлитов практически не изменяются, что, очевидно, свидетельствует о его пассивной роли в процессе наложенных метасоматических изменений. В процессе клинопироксенизации в ряду пород: исходные дуниты (Калнинский массив) – дуниты – клинопироксенизированные дуниты – верлиты (Кызыр-Бурлюкский массив), отчетливо проявляется тенденция к возрастанию глиноземистости хромшпинелидов.

Заключение

Таким образом, в Куртушибинском офиолитовом поясе ультрамафиты Кызыр-Бурлюкского массива отличаются от сопряженных Эргакского и Калнинского большей степенью деплетирования исходного мантийного субстрата и представлены только дунитами, при незначительной роли ортопироксенитов. На уровнях верхней мантии они претерпели интенсивные высокотемпературные пластические деформации внутрикристаллическим трансляционным скольжением при подчиненной роли синтетектонической рекристаллизации. На более позднем коровом этапе консолидированные дуниты исследуемого массива под влиянием более поздних габброидных интрузивов подверглись высокотемпературному метасоматозу. В результате дуниты испытали клинопироксенизацию, наиболее интенсивно проявившуюся в экзоконтактовых зонах габброидных тел. Это привело к формированию пород верлит-клинопироксенитовой ассоциации. С возрастанием степени клинопироксенизации происходило увеличение железистости оливина и возрастание глиноземистости хромшпинелидов.

Исследование выполнено в рамках гранта по Постановлению Правительства РФ от 09.04.2010 № 220 по договору с Министерством образования и науки РФ от 20.02.2017 № 14.Y26.31.0012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернышов А.И., Юричев А.Н. Структурная эволюция дунитов и хромитов Харчерузского массива (Полярный Урал) // Геотектоника. – 2016. – № 2. – С. 62–77.
2. Соболев В.С., Добрецов Н.Л. Петрология и метаморфизм древних офиолитов (на примере Полярного Урала и Западного Саяна). – Новосибирск: Наука, 1977. – 222 с.
3. Чернышов А.И., Юричев А.Н., Кичеева А.В. Петрогеохимические особенности хромитоносных ультрамафитов Куртушибинского офиолитового пояса (Западный Саян) // Литосфера. – 2019. – Т. 19. – № 5. – С. 687–703.
4. Офиолитовая ассоциация Кузнецкого Алатау (на примере Среднетерсинского массива) / А.И. Гончаренко, П.П. Кузнецов, В.А. Симонов, А.И. Чернышов. – Новосибирск: Наука, 1982. – 105 с.
5. Кужугет К.С., Ойдуп Ч.К. Некоторые особенности взаимоотношения основных и ультраосновных пород массива Кызыр-Бурлюк (Западный Саян) // Гипербазитовые ассоциации складчатых областей. – Новосибирск: Изд-во ИГиГ СО АН СССР, 1987. – С. 95–104.
6. Геология, петрология и рудоносность мафит-ультрамафитовых массивов Республики Тыва / Ф.П. Леснов, К.С. Кужигет, А.А. Монгуш, Ч.К. Ойдуп. – Новосибирск: Академ. изд-во «Гео», 2019. – 350 с.
7. Воробьева А.В., Чернышов А.И. Геохимические особенности ультрамафитов и габброидов Кызыр-Бурлюкского массива (северо-восток Западного Саяна) // Металлогения древних и современных океанов–2018. Вулканизм и рудообразование: Материалы Двадцать четвертой научной молодежной школы. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2018. – С. 51–55.
8. Ажгирей Г.Д. Структурная геология. – М.: МГУ, 1956. – 494 с.
9. Кривенко А.П., Подлипский М.Ю., Кубышев А.И. Перспективы хромитоносности и платиноносности гипербазитов Верхне-Амьльского района в Западном Саяне // Минеральные ресурсы Красноярского края. – Красноярск: КНИИГиМС, 2002. – Кн. 1. – С. 314–324.
10. Гончаренко А.И. Петроструктурная эволюция альпийских гипербазитов. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989. – 398 с.
11. Савельев Д.Е. Ультрамафитовые массивы Крака (Южный Урал): особенности строения и состава перидотит-дунит-хромитовых ассоциаций. – Уфа: Башк. Энцикл., 2018. – 204 с.
12. Савельева Г.Н., Суслев П.В. Структура и состав мантийных перидотитов на границе с коровыми комплексами офиолитов в массиве Сыумкеу, Полярный Урал // Геотектоника. – 2014. – № 5. – С. 3–16.
13. Ave`Lallemant H.G., Carter H.Z. Syntectonic recrystallization of olivine and modes of flow in the upper mantle // Geological Society of America Bulletin. – 1970. – V. 81. – P. 2203–2220.
14. Carter N.L. Steady state flow of rocks // Reviews of Geophysics and Space Physics. – 1976. – V. 14. – № 3. – P. 301–360.
15. Michibayashi K., Suzuki M., Komori N. Progressive deformation partitioning and recrystallization of olivine in the lithospheric mantle // Tectonophysics. – 2013. – V. 587. – P. 79–88.
16. Shmelev V.R., Arai S., Tamura A. Heterogeneity of mantle peridotites from the Polar Urals (Russia): evidence from New LA-ICP-MS Data // Journal of Earth Science. – 2019. – V. 30. – № 3. – P. 431–450.
17. Mercier J. C., Nicolas A. Textures, structures and fabrics of upper mantle peridotites, as illustrated by xenoliths from basalts // Journal of Petrology. – 1975. – V. 16. – P. 454–487.
18. Michibayashi K., Mainprice P., Fujii A. Natural olivine crystal fabrics in the western Pacific convergence region: a new method to identify fabric type // Earth and Planetary Science Letters. – 2016. – V. 443. – P. 70–80.
19. Carter N.L., Ave`Lallemant H.G. High temperature flow of dunite and peridotite // Geological Society of America Bulletin. – 1970. – V. 81. – P. 2181–2202.
20. Wenk H.-R. Preferred orientation in deformed metals and rocks: An introduction to modern texture analysis. – Orlando: Academic Press, 1985. – 610 p.
21. Boullier A.M., Nicolas A. Classification of textures and fabrics of peridotite xenoliths from south African kimberlites // Phys Chem Earth. – 1970. – V. 9. – P. 467–475.
22. Павлов Н.В. Химический состав хромшпинелидов в связи с петрографическим составом пород ультраосновных интрузивов. – М.: Наука, 1949. – 91 с.

Поступила 17.06.2020 г.

Информация об авторах

Чернышов А.И., доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедры петрографии Национального исследовательского Томского государственного университета.

Воробьева А.В., магистр Национального исследовательского Томского государственного университета.

Юричев А.Н., кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры петрографии Национального исследовательского Томского государственного университета.

UCD 552.321.5,6

PETROLOGY OF MAFIC-ULTRAMAFIC KIZIR-BURLUKSKY MASSIF (NORTHEAST OF WESTERN SAYAN)

Aleksey I. Chernyshov¹,
aich@ggf.tsu.ru

Anastasia V. Vorobyeva¹,
vorobyevaaanastasia@gmail.com

Alexey N. Yurichev¹,
juratur@sibmail.com

¹ National Research Tomsk State University,
36, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the research. Numerous intrusive mafic-ultramafic bodies have been established in the Western Sayan. Their formational affiliation and metallogenic specialization have not yet been fully clarified and constantly attract attention of both industrial and scientific organizations in relation to their metallogenic specialization in chromium, nickel, copper, and precious metals. To clarify their formation affiliation, we obtained the original results of a petrological study of the mafic-ultramafic Kizir-Burluksky massif, which allow us to identify the conditions for its formation, subsequent transformation during long-term evolution at the upper mantle – earth crust levels

Objects: mafic-ultramafic Kizir-Burluksky massif. It is located in the north-eastern part of the Western Sayan and, together with the Kalninsky and Ergaksky massifs, is an integral part of the potentially chromite-bearing massifs of the Amylsky ore region.

Methods. Petrographic studies of ultramafic rocks were carried out with polarizing microscope AxioScope-40 Carl Zeiss. The chemical composition of silicate and ore minerals was determined by the method of X-ray spectrum microanalysis using a scanning electron microscope Tescan Vega II LMU equipped with an energy-dispersive spectrometer Oxford INCA Energy 350 and a wave-dispersive spectrometer Oxford INCA Wave 700.

Results. According to a petrological study, the Kizir-Burluksky massif is represented mainly by extremely depleted dunites, formed in the upper mantle, at the levels of which they underwent intense high-temperature plastic deformations by intracrystalline translational slip with a subordinate role of syntectonic recrystallization. In crustal conditions, under the influence of later of gabbroid intrusives, the dunites underwent a high-temperature metasomatism with the formation of rocks of the verlite-clinopyroxenite association.

Key words:

Western Sayan, ophiolites, ultramafic rocks, dunites, gabbroids, petrography, mineralogy.

The research was carried out within the grant of the decree of the Government of the Russian Federation (09.04.2010 no. 220) by the agreement with the Ministry of Education and Science of the RF, 20.02.2017 no. 14.Y26.31.0012.

REFERENCES

- Chernyshov A.I., Yurichev A.N. Striktornaya evolutsiya dunitov i khromitov Kharcheruzskogo massiva (Polyarny Ural) [The structural evolution of dunite and chromite ore from the Kharcheruz massif, the Polar Urals]. *Geotectonics*, 2016, vol. 50, no. 2, pp. 196–208.
- Sobolev V.S., Dobretsov N.L. *Petrologia i metamorphism drevnykh ofiolitov (na primere Polyarnogo Urala i Zapadnogo Sayana)* [Petrology and metamorphism of ancient ophiolites (on the example of the Polar Urals and Western Sayan)]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1977. 222 p.
- Chernyshov A.I., Yurichev A.N., Kicheeva A.V. Petrogeochemical characteristics of chrome-bearing ultramafites in the Kurtushibinsky ophiolite belt (Western Sayan). *Lithosphere*, 2019, vol. 19, no. 5, pp. 687–703. In Rus.
- Goncharenko A.I., Kuznetsov P.P., Simonov V.A., Chernyshov A.I. *Ofiolitovaya assotsiatsiya Kuznetskogo Alatau (na primere Srednetersinskogo massiva)* [The ophiolite association of the Kuznetsk Alatau (on the example of the Srednetersinsky massif)]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1982. 105 p.
- Kusghuet K.S., Oydup C.K. Nekotorye osobennosti vzaimootnosheniya osnovnykh i ultraosnovnykh porod massiva Kizir-Burlyk (Zapaniy Sayan) [Some features of the relationship between basic and ultrabasic rocks of the Kizir-Burlyk massif (Western Sayan)]. *Giperbazitovye assotsiatsii skladchatykh oblastey* [Hyperbasitic associations of folded regions]. Novosibirsk, IGIG SO AN SSSR Publ., 1987. pp. 95–104.
- Lesnov F.P., Kusghuet K.S., Mongush A.A., Oydup C.K. *Geologia, petrologia i rudonosnost mafit-ultramafitovykh massivov Respubliki Tyva* [Geology, petrology and ore bearing of mafic-ultramafic massifs Republic of Tuva]. Novosibirsk, Geo Publ., 2019. 350 p.
- Vorobyeva A.V., Chernyshov A.I. Geochemicheskie osobennosti ultramafitov i gabbroidov Kizir-Burlukskogo massiva (severo-vostok Zapadnogo Sayana) [Geochemical features of ultramafic and gabbroids of the Kizir-Burluksky massif (northeast of the Western Sayan)]. *Materialy Dvadsyat chetvertoi nauchnoi molodeshnoi shkoly. Metallogenia grevnikh i sovremennykh okeanov–2018. Vulkanizm i rudoobrazovanie* [Materials of 24 scientific youth school. Metallogeny of Ancient and Modern Oceans – 2018. Volcanism and ore formation]. Miass, IMin UrO RAN Publ., 2018. pp. 51–55.
- Ashgirei G.D. *Struktornaya geologia* [Structural geology]. Moscow, MGU Publ., 1956. 494 p.
- Krivenko A.P., Podlipskii M.U., Kubyshev A.I. Perspektivy khromitonasnosti i platinonasnosti giperbazitov Verchne-Amylskogo rayona v Zapadnom Sayane [Prospects for chromite and platinum in the hyperbasites of the Upper Amyl region in the Western Sayan]. *Mineralnye resursy Krasnoyarskogo kraya* [Mineral resources of the Krasnoyarsk region]. Krasnoyarsk, KNIIGIMS Publ., 2002. B. 1, pp. 314–324.
- Goncharenko A.I. *Petrostruktornaya evolutsiya alpinotipnykh giperbazitov* [Petrostructural evolution of alpinotype hyperbasites]. Tomsk, Tomsk University Publ., 1989. 398 p.
- Savelev D.E. *Ultramafitovye massivy Kraka (Usghnyi Ural): osobennosti stroeniya i sostava peridotit-dunit-chromitovykh assotsiatsii* [Ultramafic massifs of Krak (South Ural): structural and compositional features of peridotite-dunite-chromite associations]. Ufa, Bashk. Entsikl. Publ., 2018. 204 p.

12. Savelyeva G.N., Suslov P.V. Struktura i sostav mantiynykh peridotitov na granitse s korovymiksami ofiolitov v massive Syumkeu, Polyny Ural [Structure and composition of mantle peridotites at the boundary with crustal complexes of ophiolites in the Syumkeu Massif, Polar Urals]. *Geotectonics*, 2014, vol. 48, no. 5, pp. 347–358.
13. Ave'Lallemant H.G., Carter H.Z. Syntectonik recrystallization of olivine and modes of flow in the upper mantle. *Geological Society of America Bulletin*, 1970, vol. 81, pp. 2203–2220.
14. Carter N.L. Steady state flow of rocks. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 1976, vol. 14, no. 3, pp. 301–360.
15. Michibayashi K., Suzuki M., Komori N. Progressive deformation partitioning and recrystallization of olivine in the lithospheric mantle. *Tectonophysics*, 2013, vol. 587, pp. 79–88.
16. Shmelev V.R., Arai S., Tamura A. Heterogeneity of mantle peridotites from the Polar Urals (Russia): evidence from New LA-ICP-MS Data. *Journal of Earth Science*, 2019, vol. 30, no. 3, pp. 431–450.
17. Mercier J.C., Nicolas A. Textures, structures and fabrics of upper mantle peridotites, as illustrated by xenoliths from basalts. *Journal of Petrology*, 1975, vol. 16, pp. 454–487.
18. Michibayashi K., Mainprice P., Fujii A. Natural olivine crystal fabrics in the western Pacific convergent region: a new method to identify fabric type. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, vol. 443, pp. 70–80.
19. Carter N.L., Ave'Lallemant H.G. High temperature flow of dunite and peridotite. *Geological Society of America Bulletin*, 1970, vol. 81, pp. 2181–2202.
20. Wenk H.-R. *Preferred orientation in deformed metals and rocks: an introduction to modern texture analysis*. Orlando, Academic Press, 1985. 610 p.
21. Boullier A.M., Nicolas A. Classification of textures and fabrics of peridotite xenoliths from south African kimberlites. *Phys Chem Earth*, 1970, vol. 9, pp. 467–475.
22. Pavlov N.V. *Khimicheskii sostav chromshpinelidov v svyazi s petrograficheskim sostavom porod ultraosnovnykh intruzivov* [The chemical composition of chromspinelides in connection with petrographic composition of ultrabasic intrusions]. Moscow, Nauka Publ., 1949. 91 p.

Received: 17 June 2020.

Information about the authors

Aleksey I. Chernyshov, Dr. Sc., professor, head of department of petrology.

Anastasia V. Vorobyeva, master of geology.

Alexey N. Yurichev, Cand. Sc., associate professor, department of petrology.

УДК 552.54:552.14:553.08

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ ДОЛОМИТОВ В ПАЛЕОЗОЙСКИХ КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРАХ СЕВЕРО-ОСТАНИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ) ПО ДАННЫМ МИКРОКРИОТЕРМОМЕТРИИ

Краснощекова Любовь Афанасьевна¹,
krasnl@tpu.ru

Аура Самид Гарсия Бальса¹,
garciaas@hw.tpu.ru

Белозёров Владимир Борисович¹,
belozerovvb@hw.tpu.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность исследования определяется разработкой новой стратегии поиска залежей углеводородов в отложениях палеозойского комплекса, не связанных с эрозионно-тектоническими выступами фундамента, что обусловлено низкой эффективностью геологоразведочных работ, проводимых в пределах этих традиционных поисковых объектов. Учитывая значительное снижение нефтеперспективных структур, обеспечивающих прирост запасов углеводородов по отложениям платформенного чехла, выделение «неструктурных» поисковых объектов в породах фундамента на основе нового понимания процессов формирования карбонатных коллекторов палеозоя будет способствовать дальнейшему развитию нефтегазовой промышленности Западной Сибири.

Целью исследования является анализ новых данных о газовой-жидких включениях в среднедевонских доломитах Северо-Останинской площади для изучения механизма доломитизации органических и органично-обломочных известняков, являющихся основным нефтеперспективным объектом палеозойского комплекса в пределах Нюрольской впадины.

Объект исследования – карбонатные породы биогерма из двух скважин в кровельной части палеозойского фундамента (пласт М₁) Северо-Останинского нефтегазоконденсатного месторождения. В изученных скважинах органическая постройка выходит на эрозионную поверхность фундамента и кровельная часть известняков интенсивно доломитизирована.

Методы: кристаллооптический (петрографический), микротермометрический, криотермометрический.

Результаты. Формирование коллекторов Северо-Останинского месторождения связано с процессами вторичной доломитизации органических и органично-обломочных известняков биогермной постройки палеозойского пласта М₁. Крио- и термометрические исследования двухфазных первичных газовой-жидких включений в кристаллах доломита позволили определить среднюю температуру их гомогенизации – 110–120 °С, и среднюю соленость растворов – 4,5 мас. % экв. NaCl, что может указывать на образование доломитов из умеренно-температурных растворов низкой солености, которые образуются в результате смешения просачивающихся с поверхности метеорных вод и гидротермальных источников по системе разломов. Растворы, дренируя коры выветривания основных по составу вулканитов, насыщают воды магнием и железом и способствуют доломитизации карбонатных пород.

Ключевые слова:

Микротермометрия, криотермометрия, газовой-жидкие включения, доюрские карбонатные породы, доломит, Западная Сибирь.

Введение

Анализ газовой-жидких включений (ГЖВ) при исследованиях в нефтяной геологии дает важную информацию о происходящих в породах коллекторов процессах и времени накопления углеводородов (УВ) в сложно построенных бассейнах [1, 2]. Применение данного анализа позволяет получить сведения о древних осадочных флюидных средах (палеотемпература и палеодавление) [3–7]. При наличии во включениях крошечных жидких капсул нефти, помимо давления и температуры захвата УВ, возможно спрогнозировать источник их образования [8–13], а в случае извлечения и анализа нефти определить ее зрелость [9, 14–23].

Во время роста или рекристаллизации кристалла жидкая минералообразующая фаза может задерживаться в различных дефектах растущего минерала и сохраняться в полости после его дальнейшего роста. Газовой-жидкие (флюидные) включения, сохранив-

шиеся в герметично запечатанном состоянии в минерале, отражают первичный материнский раствор, из которого шла кристаллизация минерала, и являются прямыми свидетелями тех жидкостей, которые циркулировали и взаимодействовали с породой [24].

Микрообразцы жидкости во включениях, которые попадают в ловушку, отражают эволюцию флюидов осадочного бассейна, и анализ этих включений может быть использован для исследования состава жидкостей, связанных с диагенетическими и постдиагенетическими флюидными процессами [25]. С начала 1990-х гг. метод микротермометрии стал одним из основных методов для прямого анализа доломитизирующих жидкостей при изучении нефтеносных отложений [26, 27].

Для уточнения источника и генезиса флюидов, из которых образуются доломиты в породах [28], провели изучение диагенетических изменений в доломито-

вых толщах древней карбонатной формации Cupido северо-восточной Мексики. Исходя из петрографических данных, геометрии и распределения доломитовых тел, микротермометрических результатов флюидных включений (ФВ) и геохимической информации установлено, что доломитизация происходила в условиях диагенеза при глубоком захоронении осадков. Температуры гомогенизации в двухфазных флюидных включениях в замещающем доломите 190–200 °С интерпретированы как минимальные температуры для образования минерала.

В породах формации Dolomie de Mano на юго-западе Франции по результатам исследований [29] установлены три диагенетических генерации доломита, две из которых связаны с зонами дробления. На основе анализа флюидных включений в доломитах сделаны выводы об их осаждении из слабо солевых гидротермальных растворов при температуре около 150 °С, дополнительно определены условия давления (Р) и температуры (Т) путем моделирования данных по флюидным включениям, захваченным в минералах трещин (кальците и доломите) в этих мезозойских сериях.

В протерозойско-палеозойских морских карбонатных сукцессиях бассейна Сычуани в Китае, к которым приурочен газоносный пласт [30], для понимания механизма доломитизации на основе комплексного изучения петрологии, минералогии, геохимии, анализа структурных и осадочных обстановок выделили три группы седловидных доломитов. Микротермометрические измерения зональных кристаллов доломита показали, что температура флюидных включений в индивидах разных формаций выше нормальной температуры захоронения и температуры гомогенизации замещающих доломитов, что указывает на их гидротермальный генезис. Основываясь на последовательности диагенетических событий и геохимических данных, авторы пришли к выводу, что существуют различные источники и механизмы формирования гидротермальных доломитизирующих растворов и наблюдается последовательность между миграцией углеводородов и гидротермальной доломитизацией.

На одном из газовых месторождений в Персидском заливе, где более 60 % пород залежи доломитизированы [31], собрали микротермометрические данные по газовой-жидким включениям в минералах цемента – кальциту и доломиту, которые вместе с петрографическим анализом позволили разделить все включения на три генерации. Температуры гомогенизации флюидных обособлений в цементирующих доломитах варьировали от 126 до 169 °С, соленость палеорастворов составляла 16–17,5 мас. % экв. NaCl (эквивалент NaCl), что указывает на альтернативные источники формирования доломитов – от погребенных поровых вод до диагенетических высокотемпературных.

Уточнение источников палеофлюидов, из которых образуется доломит в карбонатных коллекторах, может дать важную информацию об эволюции растворов, их взаимодействии с породами во время диагене-

за и процессах минерализации [32]. Представления о природе формирования и пространственной локализации доломита, как потенциально нефтеперспективного коллектора, позволяют выработать стратегию поисковых работ на нефть и газ в ловушках неструктурного типа.

Несмотря на то, что изучение месторождений нефти и газа в фундаменте Западно-Сибирской плиты ведется уже более полувека, процессы накопления углеводородов остаются не до конца ясными, в первую очередь, потому, что палеозойские отложения, залегающие на больших глубинах, осложнены тектоническими нарушениями, проявлением метаморфизма и гипергенных процессов и представлены, как правило, сложными по генезису коллекторами. Это означает, что образовавшиеся резервуары нефти и газа подвергались многочисленным воздействиям, приводящим к разрушениям и возможному повторному накоплению углеводородов, тем самым скрывая историю их накопления.

Представленная работа является первым исследованием флюидных включений микротермометрическим методом в доломитах карбонатных коллекторов Северо-Останинского месторождения, которые и стали объектом исследования. Целью работы являлось получение данных о составе и температурном режиме минералообразующих сред, приводящих к развитию вторичного доломита в органогенно-обломочных известняках продуктивного пласта М₁ месторождения.

Геологическое строение месторождения

Северо-Останинское нефтегазоконденсатное месторождение расположено в Парбельском районе Томской области, имеет площадь 1972 км², входит в Пудинскую группу месторождений углеводородов [33] (рис. 1, а).

Площадь характеризует залежи нефти палеозойского фундамента, которые не связаны с эрозионно-тектоническими выступами и контролируются литологической неоднородностью в пределах отдельных блоков фундамента. По сейсмическому горизонту Ф₂ (кровля доюрских образований) поднятие представляет собой тектонический блок, являющийся частью крупной тектонической зоны нефтегазоаккумуляции, состоящей из локальных залежей, контролируемых дизъюнктивной тектоникой [34] (рис. 1, б, в).

Продуктивные поисковые объекты доюрских отложений в пределах юго-восточной части Западно-Сибирской плиты представлены зоной контакта палеозойских и мезозойских отложений – нефтегазоносным горизонтом зоны контакта (НГГЗК) [35] и объектами глубинного палеозоя. В составе НГГЗК выделяют отложения коры выветривания (пласт М) и кровельную часть палеозойского фундамента (пласт М₁), в глубинном палеозое – пласт М₂.

Продуктивность на Северо-Останинском месторождении связывают с зоной доломитизации известняков биогермной постройки пласта М₁ [36]. Разрез пласта сложен, преимущественно, карбонатными породами (доломитами; органогенными, доломитовыми, глинисто- и глинисто-кремнистыми известняками),

аргиллитами с редкими прослоями основных вулканитов. Поисковые скважины вскрыли пласт, который не выдержан по мощности, что создает определенные трудности в корреляции биогермной постройки и продуктивных отложений на месторождении.

Проведёнными исследованиями по уточнению генезиса формирования доломитов на основе анализа газовой-жидких включений установлены относительно низкотемпературные условия их образования, что связано с процессом поверхностного просачивания

обогащённых магнием метеорно-гидротермальных вод по трещинам в органогенные известняки. При этом процессами доломитизации были охвачены структурные понижения, контролирующие зоны локализации сточных вод, что и способствовало формированию «неструктурной» литолого-тектонически экранированной, стратиграфической ловушки углеводородов, выявление которых требует проведения определённой последовательности геолого-геофизических исследований [37].

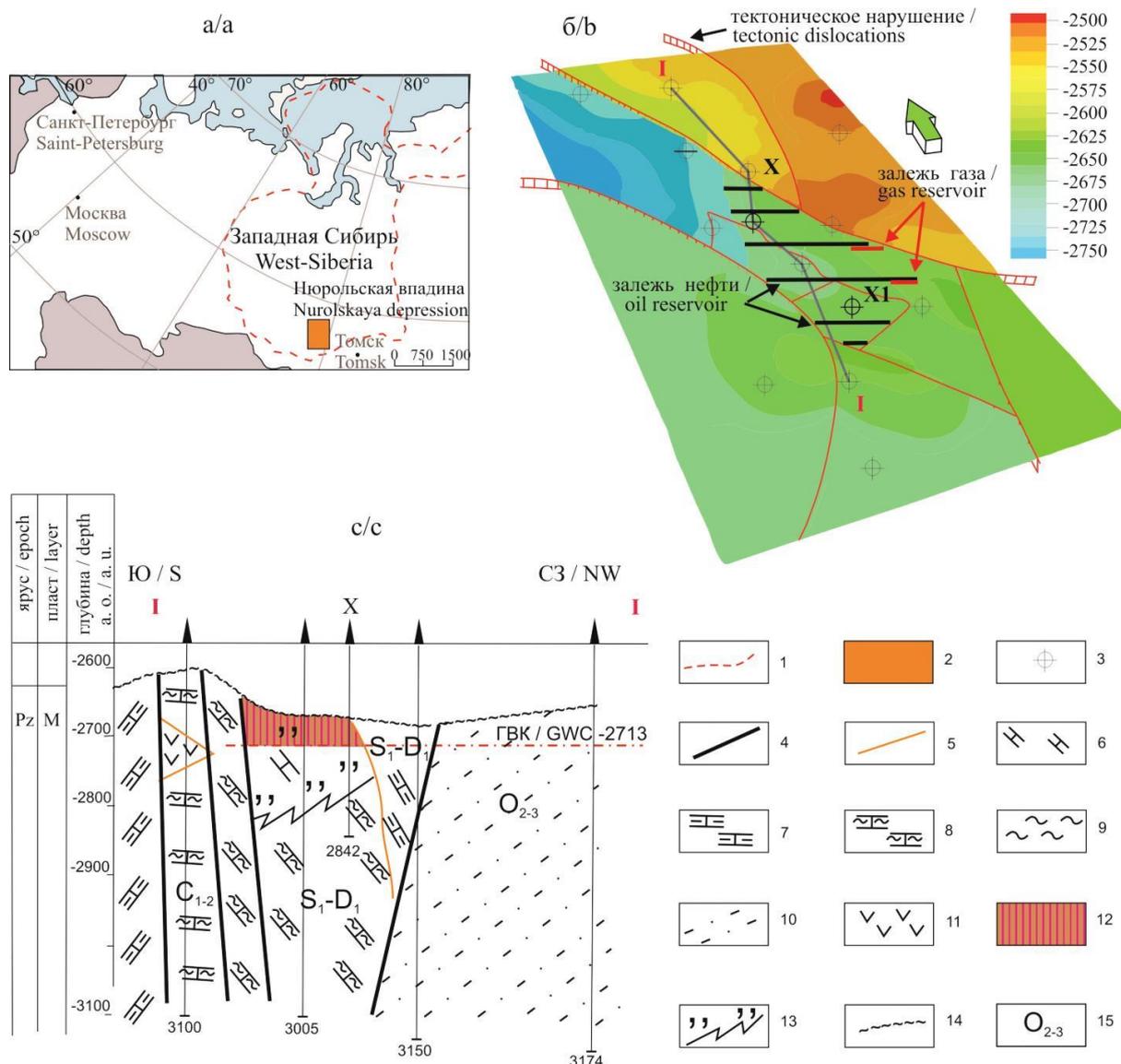


Рис. 1. а) схематичная карта расположения месторождения; б) геологическая модель на карте по кровле доюрских образований; в) геологический разрез по линии I-I. 1 – граница нефтегазовой провинции; 2 – область исследования; 3 – скважина; 4 – тектонические нарушения; 5 – литологические и фациальные границы; 6 – известняк органогенный, биоморфный; 7 – известняк глинистый; 8 – известняк кремнистый; 9 – глинисто-кремнистые породы; 10 – алевритово-глинистые породы (аргиллиты); 11 – эффузивные породы; 12 – газоконденсатное насыщение породы; 13 – участки вторичной проработки пород; 14 – граница стратиграфического несогласия; 15 – возраст пород

Fig. 1. а) general location; б) geological model on the map the roof of pre-Jurassic formations; в) geological section along lines I-I. 1 – boundaries of oil and gas province; 2 – study area; 3 – well; 4 – tectonic disturbances; 5 – lithological and facial boundaries; 6 – organogenic limestone, biomorphic; 7 – clayey limestone; 8 – siliceous limestone; 9 – clay-siliceous rocks; 10 – silt-clay rocks; 11 – effusive rocks; 12 – rock with gas condensate saturation; 13 – secondary rock transformation; 14 – stratigraphic unconformity border; 15 – age of rocks

Образцы и методы исследований

Из скважин X и X1 Северо-Останинского месторождения отобраны 26 образцов керна карбонатных пород с последующим их описанием и изготовлением шлифов. Последние окрашивались ализарином красным С для идентификации доломита и кальцита. Петрографическое изучение проводилось на оптическом поляризационном микроскопе Olympus® BX-53-F. Первый этап исследования, помимо определения минералогического состава и особенностей строения пород, заключался в поиске флюидных (газово-жидких) включений в доломите и кальците, слагающих основную массу пород. При наличии флюидных включений в минералах шлифов отбирались репрезентативные образцы, содержащие несколько генераций доломита и кальцита, из которых изготавливались двусторонние полированные пластины толщиной 0,3 мм для определения микрокриотермометрических данных ГЖВ. Далее пластины отклеивались от стекла и промывались этиловым спиртом для удаления термокля. Для установки препаратов в термокамеру от пластины механическим путем отделялись части с минералами, содержащими включения для исследования.

Среди используемых методов для характеристики флюидных включений указанный метод является распространённым и наиболее полным методом, позволяющим количественно определять плотность флюида и его химический состав с точки зрения основных компонентов. Микрокриотермометрические параметры определяются измерением температуры, при которой происходят фазовые изменения во флюиде, захваченном в полостях минералов при охлаждении и нагревании образца [38]. При отсутствии доказательств неоднородности предполагается, что жидкая среда, в которой росли кристаллы, была однородной при высокой температуре кристаллизации [39].

Выделение первичных флюидных включений в пластине проводилось в соответствии с критериями [4]. Исследовались 27 включений с определением 37 замеров температур фазовых переходов. В установленных первичных двухфазных ГЖВ в минералах измерялись температуры: эвтектики (плавления) ($T_{эвк}$), конечного таяния кристаллов льда ($T_{пл.л.}$ (лед)) и гомогенизации ($T_{гом}$) [40].

Температура эвтектики ($T_{эвт}$) показывает температуру плавления первой кристаллической фазы после полного замораживания. Этот параметр позволяет определять валовый состав включений.

Температура плавления льда ($T_{пл.л.}$) – температура плавления последнего кристалла льда, является показателем общей солёности. Поскольку часто неизвестно, какие именно соли содержатся в изучаемых включениях, для выражения концентрации принято пользоваться понятием NaCl эквивалент (экв. NaCl), где концентрацию соли определяют, принимая во внимание, что во включении присутствует только NaCl. Выразить концентрацию в экв. NaCl при температурах ниже, чем $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, невозможно.

Температура гомогенизации ($T_{гом}$) фиксирует исчезновение газовой фазы во флюиде, т. е. происходит гомогенизация двух фаз, показывает начальные условия минералообразования и является минимальной температурой образования минерала (постулат Сорби). Это считается минимальным пределом, поскольку необходимо учитывать определенные аддитивные поправки при рассмотрении давления флюида во время роста, что облегчает захват включений при более высокой температуре, чем гомогенизация.

Пластины исследовались в системе, включающей термокамеру Lincam MDSG-600 со стадией нагрева/охлаждения, поляризационный микроскоп ZEISS Axio Scope.A1 и программу Linksys 32. Измерения температуры фазовых переходов определялись в режиме реального времени в интервале от -180 до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Нагрев и замораживание флюидных включений проводились при минимальной скорости охлаждения/нагрева 1 градус в минуту (в промежутках, близких к фазовым изменениям) и максимальной скоростью 10 градусов в минуту. Стандартные погрешности определения составляли $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ для температуры больше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ для температуры меньше $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответственно, для температуры гомогенизации и конечного таяния льда.

Каждое включение было подвергнуто термическому и криометрическому изучению, что впервые позволило провести анализ состава флюида и оценить возможные температуры среды минералообразования для доломитов и доломитизированных известняков Северо-Останинского месторождения.

Температура гомогенизации определялась при нагреве флюидных включений до исчезновения межфазовых границ.

По температурам эвтектики определялся солевой состав растворов [41], а по температуре плавления льда рассчитывалась концентрация солей включений [42]. Солёность раствора, соответствующая измеренной депрессии точки замерзания, рассчитывалась по формуле:

$$\text{Солёность (мас. \% NaCl)} = 1,78 \times T_{пл.л.} - 0,0442 \times (T_{пл.л.})^2 + 0,000557 \times (T_{пл.л.})^3, \quad (1)$$

где $T_{пл.л.}$ – депрессия точки замерзания (FPD) по Цельсию.

Расчет давления и плотности по известным переменным данным (температура гомогенизации и солёность) с использованием уравнения состояния [43] проводился в компьютерном пакете FLUIDS [44].

Результаты и обсуждение

Петрография

Палеозойские отложения Северо-Останинской площади вскрыты в 17 скважинах и представлены, преимущественно, карбонатными (известняки, доломиты, доломитизированные известняки) и глинисто-кремнистыми породами. Детально петрографически изучены 26 образцов пород из скв. X и X1.

В скв. X исследуемый разрез сложен известняками органогенно-детритовыми, доломитизированными,

известковистыми доломитами. Породы имеют массивную пятнистую прожилково-трещинную текстуру, часто развиты стилолитовые швы. В нижней части разреза в отдельных образцах стилолиты совместно со слоистостью, обусловленной пропиткой пород гематитом и развитием коричневатого глинистого вещества, располагаются под углом 45-65° к оси керна. Выделения гематита и битуминозного коричневатобурого вещества в породах не всегда позволяет их

правильно идентифицировать. В этом случае для уточнения вещественного состава привлекались методы спектроскопии комбинационного рассеяния и люминесцентно-битуминологического анализа [36]. Битуминозность в породах скважин иногда отмечается в виде примазок, небольших сгустков, может наблюдаться в трещинном пространстве вместе с карбонатным агрегатом и составляет по данным люминесценции в среднем 0,02...0,04 %

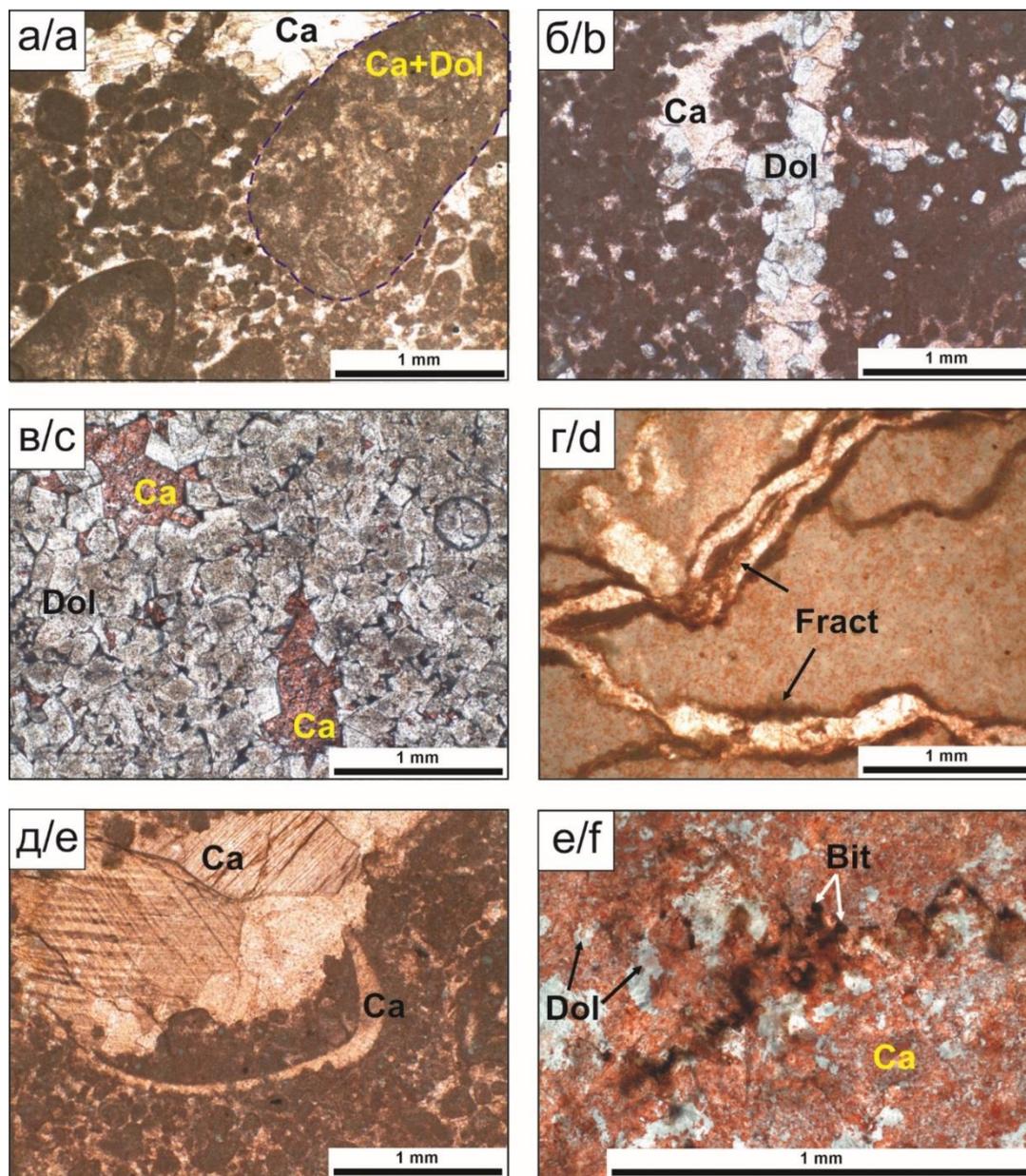


Рис. 2. Особенности строения и минералогического состава карбонатных пород Северо-Останинского месторождения в шлифах: а) форменные образования известняков; б) кристаллы доломита в трещинах; в) доломитизация пород – ромбоэдры доломита и поры с кальцитом; г) трещины и стилолиты в карбонатных породах; д) обломки фауны с замещением и перекристаллизацией кальцита; е) пятна и сгустки битумоидов в породе. Ca – кальцит, Dol – доломит, Bit – битумоиды, Fract – трещины. Фотографии без анализатора. Шлифы на рис. б–е прокрашены ализариновым красным

Fig. 2. Textural and mineralogical composition features of the carbonate rocks of the North-Ostaninsk field in thin sections: a) limestone occurrence; b) dolomite crystals-filled fracture; c) dolostone – dolomite rhomb developed and pore-filling calcite; d) fractures and stylolites in carbonate rocks; e) skeletal fragmented shell debris showing pore-filling calcite cement and recrystallization; f) patch and clot bitumoid in the rocks. Ca – calcite, Dol – dolomite, Bit – bitumoid, Fract – fractures. Photos under parallel Nichols. The sections in Fig. b–f are stained with alizarin red

В основной массе породы представлены форменные образования округлой и/или овальной формы, сложены коллоидно-и тонкозернистым кальцитом и доломитом (тип Д1) [36] (рис. 2, а). Они цементируются мелкокристаллическим кальцитом. Органогенные остатки раковинной (брахиопод, остракод, фораминифер) и единичных проявлений скелетной фауны (кораллов) имеют слабую сохранность, сильно микритизированы по краям кальцитом.

Пустотно-поровое пространство, трещины и мелкие каверны выполнены зернистым кальцитом и реже доломитом. Вдоль трещин часто фиксируется проявление ромбоэдрических кристаллов доломита (тип Д2) (рис. 2, б). Правильные или частично правильные ромбоэдры доломита (тип Д3) развиваются по основной массе породы и достигают 30...40 %, в отдельных случаях фиксируются переходы в известковые доломиты (рис. 2, в). В ромбоэдрах доломита (Д2 и Д3) при исследовании шлифов отмечаются газожидкие включения, имеющие при комнатной температуре двухфазовый состав.

В скв. Х1 отмечаются известняки пелитоморфные, органогенные и органогенно-обломочные, сгустково-комковатые, с неравномерными участками перекристаллизации и скоплениями остатков, формирующими пятнистую текстуру. В породах наблюдаются многочисленные ветвящиеся трещины и стилолиты (рис. 2, г).

Пелитоморфное карбонатное вещество составляет 40...70 % от площади описываемых шлифов, образуя пелоидные, оолитовые и пизолитовые разнотельные выделения. Органические остатки до 20–30 % представлены остракодами, водорослями, спиккулами губок, неопределимыми обломками и выполняются кальцитом (рис. 2, д). Участки перекристаллизации

среди комковатой массы и трещины сложены кристаллически зернистым кальцитом, содержание которого варьирует в пределах 10...30 %. В образцах фиксируется пропитка основной массы гематитом, который и подчеркивает слоистое строение пород. В меньшей степени отмечается глинистое или хлорит-глинистое вещество, к которому приурочен битуминозный компонент. Последний выделяется также в виде пятен, сгустков, обособлений в породах (рис. 2, е).

Газо-жидкие включения в карбонатах

Для изучения в зернистых агрегатах кальцита и доломита отбирались первичные флюидные включения, имеющие две фазы при комнатной температуре (жидкость+газ) с преобладанием жидкости (рис. 3). К сожалению, большая часть газожидких включений в кристаллическом доломите и кальците слишком малы для измерений. Однако те включения, где было возможно определить температурные параметры, имели, преимущественно, неправильную, прямоугольную, вытянутую или удлинённую форму размером в среднем 3..5µm, в единичных случаях – до 10 µm. При визуальной оценке газовая составляющая в объеме включений не превышала 10..15 %, редко достигая 30 %.

В доломите газожидкие включения наблюдаются вдоль границ облачных центров и зон роста и параллельны поверхностям граней кристаллов. В кальците ГЖВ появляются в виде одиночных выделений, в группах или линейных следах, локализованных по плоскостям спайности и в трещинах. Доломиты содержат первичные, первично-вторичные и вторичные включения [3, 4], однако в работе изучались только первичные включения по происхождению.

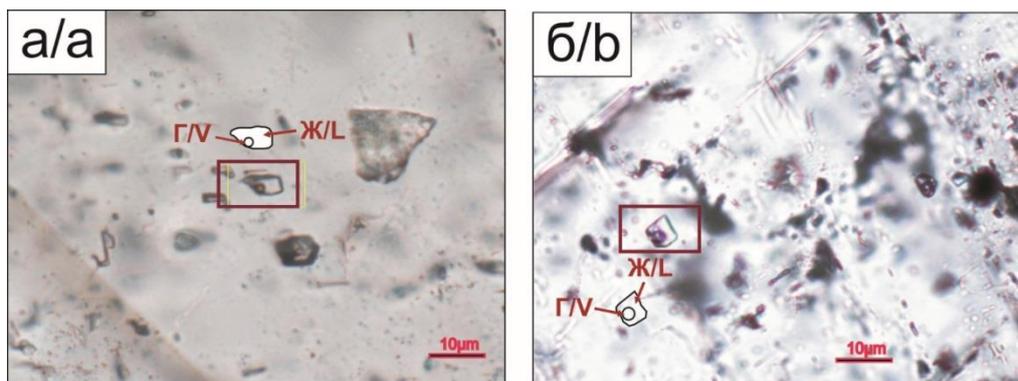


Рис. 3. Двухфазные газожидкие включения в кальците (а) и доломите (б). Ж – жидкость; Г – газ

Fig. 3. Micrographs of biphasic primary fluid inclusions with a predominance of: a) fluid trapped along the calcite growth zone (in fractures); b) in dolomite. L – Liquid; V – Vapor

Микрокриотермометрия газожидких включений

Определение температур фазовых переходов в газожидких включениях проводилось в кристаллических зернах доломита и в кальците, выполняющем прожилки и трещины карбонатных пород.

В кристаллах доломита полная гомогенизация включений осуществлялась в диапазоне температур 92,2–146 °C при среднем значении 115 °C (рис. 4).

Температура эвтектики варьирует от –48,9 до –36,5 °C, что характеризует солевые системы составом растворов $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2\text{-KCl}\pm\text{NaCl-H}_2\text{O}$. Температура плавления льда в ГЖВ доломитов составляет –4,4...–1,3 °C и соответствует солёности растворов 2,24...7,02 мас. % экв. NaCl при среднем значении плотности флюидов 0,971 г/см³ (таблица).

Таблица. Результаты крио- и термометрического изучения газовой-жидких включений в кальците и доломите карбонатных пород Северо-Останинского месторождения

Table. Results of cryo- and thermometric study of fluid inclusions in calcite and dolomite of carbonate rocks of the North-Ostankinsk field

Тип включений Type of inclusions	$T_{гом}/T_h$	$T_{эвт}/T_i$	$T_{пл. льда}/T_m$	С солей, масс. % экв.-NaCl Eq. wt. % NaCl	ρ , g/cm ³	Давление, Bar Pressure, Bar
	°C					
Доломит/Dolomite						
Ж>Г/V>L	121,8	-48,8	-1,3	2,24	0,95754	4,56774
	110,2	-36,5	-2,6	4,34	0,97588	4,85041
	107,7	-44	-2,1	3,55	0,97336	4,9291
	146	-48,9	-4,4	7,02	0,96726	4,74272
	92,2	-36,9	–	–	–	–
	119	-44	-2,8	4,65	0,97208	4,6208
107,9	-38,8	-3,3	5,41	0,98279	4,92263	
Кальцит/Calcite						
Ж>Г/V>L	168	-38	+1.2...+2	–	–	–
	130	-35	-0.3...-0.8	0,96	0,94464	4,48554
	181,5	-38	-0.3...-0.8	0,96	0,89597	8,36426
	246	-42	-0.3...-0.8	0,96	0,80674	33,1059
	163	-52	-3,9	6,3	0,95011	5,84953
	140,5	–	-0,4	0,7	0,96692	4,58135
	361	-38	+0,3	–	–	–
	262,5	-35,1...-39,1	-4,6...-0,1	3,75	0,81233	44,7381
	309	-36	-1,4	2,4	0,70623	92,8362
	315	-27?	-3,6	5,9	0,74906	100,904
	222	-39	-0,3	0,5	0,83947	20,4324
	280	-35	-3,1	5,1	0,8003	60,0155
	293	-37...-35?	-0,2	0,4	0,70934	73,5081
	144	-37...-35?	-0,2	0,4	0,70934	4,67423
	289	–	–	–	–	–
	293	–	–	–	–	–
	143	–	–	–	–	–
	147	–	-1,8	3,1	0,94337	4,78136
	98	–	-1,1	1,9	0,97105	5,26619
200	–	–	–	–	–	

Примечание. $T_{гом}$, °C – температура гомогенизации включений; $T_{эвт}$, °C – температура эвтектики; $T_{пл. льда}$, °C – температура плавления льда; С солей, масс. % экв. NaCl – концентрация солей, выраженная через масс. % NaCl эквивалента; ρ – плотность, g/cm³; Ж>Г – двухфазные газовой-жидкие включения с преобладанием жидкой фазы, прочерк – не определено.

Note. T_h , °C – homogenization temperature of inclusions; T_i , °C – initial ice melting temperature (eutectic); T_m , °C – melting temperature of ice; Eq. wt. % NaCl – salt concentration expressed in terms of wt. % of the NaCl equivalent; ρ – density, g/cm³; V>L – two-phase vapor-liquid inclusions with a predominance of the liquid phase; dash – not defined.

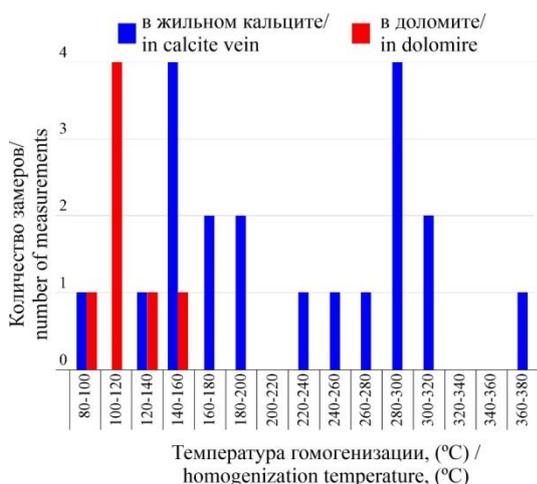


Рис. 4. Гистограмма зависимости распределения температур гомогенизации от частоты встречаемости для жильного кальцита и доломита

Fig. 4. Histogram of homogenization temperature distribution and the frequency of occurrence for calcites vein and for dolomite

При расчёте солёности раствора необходимо учитывать возможность присутствия растворённого метана, чтобы учесть незначительный эффект его растворения или сильный эффект от клатрата гидрата метана, имеющего тенденцию концентрировать соли в остаточном веществе жидкости [45]. Проведённые ранее работы по изучению газовой фазы в ГЖВ доломитов показали отсутствие метана [36], поэтому полученные значения солёности являются максимальными.

Анализ газовой-жидких включений в жильном кальците показал широкий спектр температур гомогенизации в пределах 98–361 °C, которые разбиваются на группы с пиками интервалов 140...160 °C и 280...300 °C (рис. 4). Состав растворов двухфазовых включений отвечает солевым системам $MgCl_2 \pm NaCl + KCl - H_2O$ (температура эвтектики около -35 и -38 °C), либо растворы могут содержать преимущественно $CaCl_2$ с примесями $MgCl_2$ в системе $CaCl_2 \pm MgCl_2 - H_2O$ (температура эвтектики около -42 и -52 °C).

Температура плавления льда, измеренная во включениях кальцита, дает значения от +2 до -4,6 °С, соответственно, минерализация раствора в пересчете на экв. NaCl составляет 0,4...6,3 %, а плотность фиксируется в пределах 0,706...0,971 г/см³ (таблица).

На рис. 5 приведен график зависимости солёности флюида от температуры гомогенизации для доломита и кальцита. График показывает, что доломитизация известняков могла происходить из растворов, образующихся в результате смешения метеорных и морских вод, при этом среднее значение солёности морской воды составляет 3,5 мас. % экв. NaCl. Учитывая, что рассчитанные средние показатели солёности доломитообразующих растворов достигают 4,5 % экв. NaCl, наличие жидкостей с низкой минерализацией <5 % NaCl (мас. % экв. NaCl) свидетельствует о более активном участии

метеорной воды в процессе минерализации и образования доломита в первичной известковой матрице пород [45]. Кроме того, при вероятном воздействии высокоминерализованных растворов на известняки можно было ожидать появление в образцах сульфатов, например, гипса или ангидрита, однако в изучаемых породах отмеченные минералы не наблюдаются.

С другой стороны, флюиды, из которых шло выделение кальцита в прожилках и трещинах известняков, относятся к высокотемпературным флюидам. Температурный режим при формировании кальцита фиксирует скачкообразное изменение от 98 до 315 °С и в единичных случаях до 361 °С, что позволяет предположить участие нагретых гидротермальных растворов.

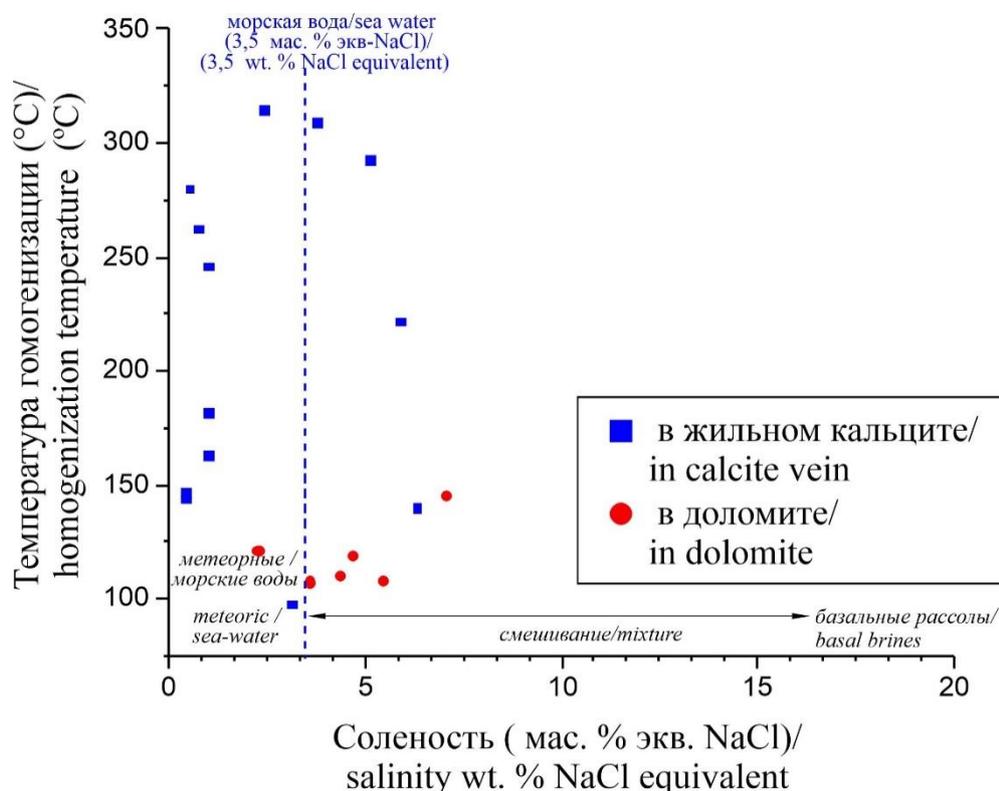


Рис. 5. Расположение фигуративных точек минерализованных флюидов из газово-жидких включений в доломите и кальците на графике зависимости солёности и температуры гомогенизации по [46]

Fig. 5. Location of figurative points of mineralized fluids from fluid inclusions in dolomite and calcite on the graph salinity vs. homogeneous temperature [46]

Заключение

Петрографические и микротермометрические данные показывают наличие двухфазных (жидкость+газ) флюидных включений во вторичных карбонатных минералах пород – доломите и кальците. Первый образует правильные и частично правильные кристаллы в виде ромбоэдров, которые замещают органогенно-обломочные известняки, второй выполняет разнонаправленные трещины в породах или образует пятнистые обособления в образцах.

Образование коллекторов на месторождении связывают с развитием доломита по известнякам вплоть до полного их замещения. В этом случае фиксируется

поровое пространство между ромбоэдрами доломита либо области выщелачивания в породах, часто с битумоидами. На основании микротермометрических данных включений в доломите установлено, что образование минерала шло из растворов низкой солёности (в среднем 4,5 мас. % экв. NaCl) и при относительно умеренной температуре (средняя температура гомогенизации 110...120 °С). Таким источником могли являться метеорно-смешанные воды, на что указывает некоторое опреснение доломитизирующих растворов. Принимая во внимания то, что образование доломитов носит площадное развитие только в тех скважинах на Северо-Останинском месторожде-

нии, где имеется выход органогенной постройки на эрозионную поверхность фундамента, включая изученные скв. X и X1, предполагаемый механизм образования флюидов, приводящий к доломитизации известняков, в результате смешения метеорных вод,

просачивающихся с поверхности, и нагретых гидротермальных растворов, позволяет это объяснить.

Источником флюидов, из которых минерализуются кальцитом трещины и прожилки карбонатных пород, являются нагретые гидротермальные воды, достигающие температуры до 360 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goldstein R.H. Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems // *Lithos*. – 2001. – V. 55. – № 1–4. – P. 159–193.
2. Characteristics of fluid inclusions and implications for the timing of hydrocarbon accumulation in the cretaceous reservoirs, Kelasu Thrust Belt, Tarim Basin, China / S. Zhao, W. Chen, L. Zhou, P. Zhou, J. Zhang // *Marine and Petroleum Geology*. – 2019. – V. 99. – P. 473–487. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2018.10.041
3. Roedder E. Fluid inclusions // *Reviews in Mineralogy*. – USA: Mineralogical Society of America, 1984. – V. 12. – 644 p.
4. Goldstein R., Reynolds J. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. Short Course № 31. – Tulsa, Oklahoma: Society for Sedimentary Geology (SEPM), 1994. – 199 p. DOI: 10.2110/scn.94.31
5. Petroleum type determination through homogenization temperature and vapour volume fraction measurements in fluid inclusions / J. Bourdet, J. Pironon, G. Levresse, J. Tritilla // *Geofluids*. – 2008. – V. 8. – № 1. – P. 46–59. DOI: 10.1111/j.1468-8123.2007.00204.x
6. Chemical changes of fluid inclusion oil trapped during the evolution of an oil reservoir: Jabiru-1A case study (Timor Sea, Australia) / J. Bourdet, P. Eadington, H. Volk, S.C. George, J. Pironon, R. Kempton // *Marine and Petroleum Geology*. – 2012. – V. 36. – № 1. – P. 118–139. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2012.05.006
7. Origin of the saline paleofluids in fault-damage zones of the Jabal Qusaybah Anticline (Adam Foothills, Oman): constraints from fluid inclusions geo-chemistry / M. Mozafari, R. Swennen, P. Muechez, E. Vassilieva, F. Balsamo, F. Storti, J. Pironon, C. Taberner // *Marine and Petroleum Geology*. – 2017. – V. 86. – P. 537–546. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2017.06.010
8. McLimans R.K. The application of fluid inclusions to migration of oil and diagenesis in petroleum reservoirs // *Applied Geochemistry*. – 1987. – V. 2. – P. 585–603.
9. Lisk M., O'Brien G.W., Eadington P.J. Quantitative evaluation of the oil-leg potential in the Oliver gas field, Timor Sea, Australia // *AAPG (American Association of Petroleum Geologists) Bulletin*. – 2002. – V. 86. – P. 1531–1542.
10. Tseng H.Y., Pottorf R.J. Fluid inclusion constraints on petroleum PVT and compositional history of the Greater Alwyn-South Brent petroleum system, northern North Sea // *Marine and Petroleum Geology*. – 2002. – V. 19. – P. 797–809.
11. Tseng H.Y., Pottorf R.J. The application of fluid inclusion PVT analysis to studies of petroleum migration and reservoirs // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2002. – V. 78–79. – P. 433–436.
12. Parnell J. Potential of palaeofluid analysis for understanding oil charge history // *Geofluids*. – 2010. – V. 10. – P. 73–82.
13. Fluid inclusion and microfabric studies on Zechstein carbonates (Ca₂) and related fracture mineralizations – new insights on gas migration in the Lower Saxony Basin (Germany) / F. Duschl, A.V.D. Kerkhof, G. Sosa, B. Leiss, B. Wiegand, A. Vollbrecht, M. Sauter // *Marine and Petroleum Geology*. – 2016. – V. 77. – P. 300–322. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2016.06.020
14. Hydrocarbon composition of authigenic inclusions – applications to elucidation of petroleum reservoir filling history / D.A. Karlsen, T. Nedkvitne, S.R. Larte, K. Bjorlykke // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1993. – V. 57. – P. 3641–3659.
15. Characterisation of the molecular composition of included petroleum / D.M. Jones, G. Macleod, S.R. Larter, D.L. Hall, A.C. Aplin, M. Chen // *Proceedings of the Sixth Biennial Pan-American Conference on Research on Fluid Inclusions (PACROFI VI)* / Eds. P.E. Brown, S.G. Hagemann. – Madison, Wisconsin, USA, 1996. – P. 64–65.
16. Mapping hydrocarbon charge histories: detailed characterisation of the South Pepper Oil Field, Carnarvon Basin / M. Lisk, S.C. George, R.E. Summons, R.A. Quezada, G.W. O'Brien // *APPEA Journal*. – 1996. – V. 36. – P. 445–463.
17. Isaksen G., Pottorf R.J., Jenssen A. I. Correlation of fluid inclusions and reservoir oils to infer trap fill history in the South Viking Graben, North Sea // *Petroleum Geoscience*. – 1998. – V. 4. – P. 41–55.
18. Combined use of confocal laser scanning microscopy and PVT simulation for estimating the composition and physical properties of petroleum in fluid inclusions / A.C. Aplin, G. Macleod, S.R. Larter, K.S. Pedersen, H. Sorensen, T. Booth // *Marine and Petroleum Geology*. – 1999. – V. 16. – P. 97–110. DOI: 10.1016/S0264-8172(98)00079-8
19. Depositional, diagenetic, thermal, and maturation histories of Cretaceous Mishrif Formation, Fateh Field, Dubai / P.E. Videtich, R.K. McLimans, H.K.S. Watson, R.M. Nagy // *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. – 1988. – V. 72. – P. 1143–1159.
20. Paleofluid-flow circulation within a Triassic rift basin: evidence from oil inclusions and thermal histories / H.Y. Tseng, R.C. Burruss, T.C. Onstott, G. Omar // *Geological Society of America Bulletin*. – 1999. – V. 111. – P. 275–290.
21. Petroleum inclusions and residual oils: constraints for deciphering petroleum migration / H. Volk, U. Mann, O. Burde, B. Horsfield, V. Suchý // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2000. – V. 71. – P. 307–311. DOI: 10.1016/S0375-6742(00)00156-4
22. The use of integrated fluid inclusion studies in constraining oil charge history and reservoir compartmentation: examples from the Jeanne d'Arc Basin, offshore Newfoundland / J. Parnell, D. Middleton, H.H. Chen, D. Hall // *Marine and Petroleum Geology*. – 2001. – V. 18. – P. 535–549.
23. Liu K., Eadington P. Quantitative fluorescence techniques for detecting residual oils and reconstructing hydrocarbon charge history // *Organic Geochemistry*. – 2005. – V. 36. – P. 1023–1036. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2005.02.008
24. Constraints of fluid inclusions and C, O isotopic compositions on the origin of the dolomites in the Xisha Islands, South China Sea / D. Bi, S. Zhai, D. Zhang, X. Liu, X. Liu, L. Jiang // *Chemical Geology*. – 2018. – V. 493. – P. 504–517. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.07.005
25. Conliffe J. Geological setting and genesis of high-grade iron ore deposits in the Eastern Labrador trough, Newfoundland and Labrador // *Atlantic Geology*. – 2015. – V. 55. – № 1. – P. 1–25.
26. Burial and hydrothermal diagenesis of Ordovician carbonates from the Michigan Basin, Ontario, Canada / M. Coniglio, R. Sherlock, A.E. Williams-Jones, K. Middleton, S.K. Frape // *Dolomites. A Volume in Honour of Dolomieu* / Eds. B.H. Purser, M.E. Tucker, D.H. Zenger. – Cambridge: International Association of Sedimentologists. Special Publication, 1994. – V. 21. – P. 231–254.
27. Wojcik K.M., Goldstein R.H., Andwalton A.W. History of diagenetic fluids in a distant foreland area, Middle and Upper Pennsylvanian, Cherokee basin, Kansas, USA: Fluid inclusion evidence // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1994. – V. 58. – P. 1175–1191.
28. High-temperature dolomite in the Lower Cretaceous Cupido Formation, Bustamante Canyon, northeast Mexico: Petrologic, geochemical and microthermometric constraints / G.S. Guzzy-Arredondo, G. Murillo-Muñeton, D.J. Moran-Zenteno, J.M. Grajales-Nishimura, R. Martinez-Ibarra, P. Schaaf // *Revista Mexicana de Ciencias Geologicas*. – 2007. – V. 24. – № 2. – P. 131–149.
29. Diagenesis in Mesozoic carbonate rocks in the North Pyrénées (France) from mineralogy and fluid inclusion analysis: example of Rousse reservoir and caprock / S. Renard, J. Pironon, J. Sterpenich, C. Carpentier, M. Lescanne, E.C. Gaucher // *Chemical Geology*. – 2019. – V. 508. – P. 3–46. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.06.017

30. Discussion of multiple formation mechanisms of saddle dolomites – comparison of geochemical data of Proterozoic–Paleozoic dolomites / B. Peng, G. Li, Z. Li, C. Liu, Y. Zuo, W. Zhang, C. Yao // *Energy Exploration and Exploitation*. – 2018. – V. 36. – № 1. – P. 66–96. DOI: 10.1177/0144598717728464
31. Samani P.N., Mirshahani M., Khodaei N. Petrographic characteristics and fluid inclusion study of carbonate cements in Permian-Triassic rock sequence of Southern Iran: an implication of rock–fluid interactions in Carbonate Reservoir Rocks // *Journal of Petroleum Science and Technology*. – 2017. – V. 7. – № 3. – P. 117–134.
32. Chen D., Qing H., Yang C. Multistage hydrothermal dolomites in the Middle Devonian (Givetian) carbonates from the Guilin area, South China // *Sedimentology*. – 2004. – V. 51. – № 5. – P. 1029–1051. DOI: 10.1111/j.1365-3091.2004.00659.x
33. Месторождение Северо-Останинское. НефтьГазИнформ. Независимый нефтегазовый Портал. URL: <http://oilgasinform.ru/science/fields/severoostaninskoe> (дата обращения: 12.02.2020).
34. Белов Р.В. Переинтерпретация сейсморазведочных материалов по верхнепалеозойским залежам УВ юго-востока Западной Сибири // *Геология нефти и газа*. – 1992. – V. 4. – С. 5–8. URL: <http://geolib.ru/OilGasGeo/1992/04/Stat/stat02.html> (дата обращения 19.03.2020).
35. Конторович А.Э. Первая отраслевая научно-исследовательская организация в области геологии нефти и газа в Сибири // *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири*. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 2012. – № 1. – С. 5–15.
36. Краснощекова Л.А., Гарсия А.С., Белозёров В.Б. Состав флюидных включений по КР-спектрам в палеозойских карбонатных породах Северо-Останинского месторождения, Западная Сибирь // *Известия Томского политехнического университета*. – 2019. – Т. 330. – № 3. – С. 187–203. DOI: 10.18799/24131830/2019/3/178
37. Белозёров В.Б., Гарсия А.С. Перспективы поиска залежей нефти в отложениях девона юго-восточной части Западно-Сибирской плиты // *Известия Томского политехнического университета*. – 2018. – Т. 329. – № 6. – С. 128–139.
38. Geofluids developments in microthermometry / V. Hurai, M. Hurainova, M. Slobodni, R. Thomas. – Amsterdam: Elsevier, 2015. – 489 p.
39. Рёддер Э. Флюидные включения в минералах. В 2-х т. Т. 2: Использование включений при изучении генезиса пород и руд / Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – Т. 2. – 632 с.
40. Shepherd T.J., Rankin A.H., Alderton D.H.M. A practical guide to fluid inclusions. – Glasgow and London: Blackie, 1985. – 239 с.
41. Борисенко А.С. Изучение солевого состава газовой-жидких включений в минералах методом криометрии // *Геология и геофизика*. – 1977. – № 8. – С. 16–27.
42. Bodnar R.J. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O–NaCl solutions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1993. – V. 57. – № 3. – P. 683–684.
43. Zhang Y., Frantz J.D. Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl–KCl–CaCl₂–H₂O using synthetic fluid inclusions // *Chemical Geology*. – 1987. – V. 64. – P. 335–350.
44. Bakker R.J. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties // *Chemical Geology*. – 2003. – V. 194. – № 1–3. – P. 3–23. DOI: 10.1016/S0009-2541(02)00268-1
45. Origin of Lower Ordovician dolomites in eastern Laurentia: controls on porosity and implications from geochemistry / E. Azomani, K. Azmy, N. Blamey, U. Brand, I. Al-Aasm // *Marine and Petroleum Geology*. – 2013. – V. 40. – № 1. – P. 99–114. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2012.10.007
46. Bodnar R.J. Hydrothermal solutions // *Encyclopedia of geochemistry* / Eds. C.P. Marshall, R.W. Fairbridge. – Lancaster: Kluwer Academic Publishers, 1999. – P. 333–337.

Поступила 05.08.2020 г.

Информация об авторах

Краснощекова Л.А., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

Гарсия Бальса А.С., аспирант Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

Белозёров В.Б., доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией геологии Центра подготовки и переподготовки специалистов нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

UDC 552.54: 552.14: 553.08

CONDITIONS FOR FORMATION OF SECONDARY DOLOMITES IN PALEOZOIC CARBONATE RESERVOIRS OF NORTH-OSTANINSK FIELD (WESTERN SIBERIA) ACCORDING TO MICROCRYOTHERMOMETRIC DATA

Lyubov A. Krasnoshchekova¹,
krasn1@tpu.ru

Aura S. Garcia¹,
garciaas@hw.tpu.ru

Vladimir B. Belozarov¹,
belozarovb@hw.tpu.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the research is determined by the development of new exploration strategies related to the non-anticlinal hydrocarbon deposits of the Paleozoic basement complex that is caused by the low efficiency of exploration activities carried out within traditional exploration structures. Given the significant decrease in oil-promising structures that provide an increase in hydrocarbon reserves from platform cover deposits, the identification of «non-structural» prospecting objects in the basement rocks based on a new understanding of the formation of Paleozoic carbonate reservoirs will contribute to the further development of the oil and gas industry in Western Siberia.

The aim of the research is the analysis of new data from fluid inclusions of Middle-Devonian dolomites of the North-Ostaninsk field in order to study the mechanism of dolomitization of organogenic and bioclastic limestones, which are the main oil-promising object of the Paleozoic complex within the Nyurolskaya basin

The research object is the carbonate bioherm from two wells at the roof part of the Paleozoic basement (horizon M1) of the North-Ostaninsk oil and gas condensate field. In the studied wells, the organogenic structure reaches the erosive surface of the basement and the roof part of the limestones, which are intensely dolomitized.

Results. The formation of reservoirs of the North-Ostaninsk field is associated with secondary dolomitization of organogenic and bioclastic limestones related to the bioherm construction of the Paleozoic – horizon M1. Cryo- and thermometrical studies on two-phase primary fluid inclusion in dolomite crystals allowed determining the average homogenization temperature of 110–120 °C and an average salinity of 4,5 wt. % NaCl equivalent, which may indicate the formation of dolomites from moderate-temperature solutions of low salinity, formed as a result of a mixing of meteoric water and hydrothermal sources seeping from the surface along the fault system. The latter draining the weathering crust of volcanic rocks, saturate the water with magnesium and iron and contribute to the dolomitization of carbonate rocks.

Key words:

Microthermometry, cryothermometry, fluid inclusions, Pre-Jurassic carbonate rocks, dolomite, Western Siberia.

REFERENCES

1. Goldstein R.H. Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems. *Lithos*, 2001, vol. 55, no. 1–4, pp. 159–193.
2. Zhao S., Chen W., Zhou L., Zhou P., Zhang J. Characteristics of fluid inclusions and implications for the timing of hydrocarbon accumulation in the cretaceous reservoirs, Kelasu Thrust Belt, Tarim Basin, China. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, vol. 99, pp. 473–487. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2018.10.041
3. Roedder E. Fluid inclusions. *Reviews in Mineralogy*. USA, Mineralogical Society of America, 1984. Vol. 12. 644 p.
4. Goldstein R., Reynolds J. *Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals*. Short Course № 31. Tulsa, Oklahoma, Society for Sedimentary Geology (SEPM), 1994. 199 p. DOI: 10.2110/scn.94.31
5. Bourdet J., Pironon J., Levresse G., Tritlla J. Petroleum type determination through homogenization temperature and vapour volume fraction measurements in fluid inclusions. *Geofluids*, 2008, vol. 8, no. 1, pp. 46–59. DOI: 10.1111/j.1468-8123.2007.00204.x
6. Bourdet J., Eadington P., Volk H., George S.C., Pironon J., Kempton R. Chemical changes of fluid inclusion oil trapped during the evolution of an oil reservoir: Jabiru-1A case study (Timor Sea, Australia). *Marine and Petroleum Geology*, 2012, vol. 36, no. 1, pp. 118–139. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2012.05.006
7. Mozafari M., Swennen R., Muech P., Vassilieva E., Balsamo F., Storti F., Pironon J., Taberner C. Origin of the saline paleofluids in fault-damage zones of the Jabal Qusaybah Anticline (Adam Foothills, Oman): constraints from fluid inclusions geo-chemistry. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, vol. 86, pp. 537–546. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2017.06.010
8. McLimans R.K. The application of fluid inclusions to migration of oil and diagenesis in petroleum reservoirs. *Applied Geochemistry*, 1987, vol. 2, pp. 585–603.
9. Lisk M., O'Brien G.W., Eadington P.J. Quantitative evaluation of the oil-leg potential in the Oliver gas field, Timor Sea, Australia. *AAPG (American Association of Petroleum Geologists) Bulletin*, 2002, vol. 86, pp. 1531–1542.
10. Tseng H.Y., Pottorf R.J. Fluid inclusion constraints on petroleum PVT and compositional history of the Greater Alwyn-South Brent petroleum system, northern North Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 2002, vol. 19, pp. 797–809.
11. Tseng H.Y., Pottorf R.J. The application of fluid inclusion PVT analysis to studies of petroleum migration and reservoirs. *Journal of Geochemical Exploration*, 2003, vol. 78–79, pp. 433–436.
12. Parnell J. Potential of palaeofluid analysis for understanding oil charge history. *Geofluids*, 2010, vol. 10, pp. 73–82.
13. Duschl F., Kerkhof A.V.D., Sosa G., Leiss B., Wiegand B., Vollbrecht A., Sauter M. Fluid inclusion and microfabric studies on Zechstein carbonates (Ca2) and related fracture mineralizations – new insights on gas migration in the Lower Saxony Basin (Germany). *Marine and Petroleum Geology*, 2016, vol. 77, pp. 300–322. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2016.06.020
14. Karlsen D.A., Nedkvitne T., Larter S.R., Bjorlykke K. Hydrocarbon composition of authigenic inclusions – applications to elucidation of petroleum reservoir filling history. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, vol. 57, pp. 3641–3659.
15. Jones D.M., Macleod G., Larter S.R., Hall D.L., Aplin A.C., Chen M. Characterisation of the molecular composition of included petroleum. *Proceedings of the Sixth Biennial Pan-American Conference*

- on Research on Fluid Inclusions (PACROFI VI). Eds. P.E. Brown, S.G. Hagemann. Madison, Wisconsin, USA, 1996. pp. 64–65.
16. Lisk M., George S.C., Summons R.E., Quezada R.A., O'Brien G.W. Mapping hydrocarbon charge histories: detailed characterisation of the South Pepper Oil Field, Carnarvon Basin. *APPEA Journal*, 1996, vol. 36, pp. 445–463.
 17. Isaksen G., Pottorf R.J., Jenssen A.I. Correlation of fluid inclusions and reservoirs to infer trap fill history in the South Viking Graben, North Sea. *Petroleum Geoscience*, 1998, vol. 4, pp. 41–55.
 18. Aplin A.C., Macleod G., Larter S.R., Pedersen K.S., Sorensen H., Booth T. Combined use of confocal laser scanning microscopy and PVT simulation for estimating the composition and physical properties of petroleum in fluid inclusions. *Marine and Petroleum Geology*, 1999, vol. 16, pp. 97–110. DOI: 10.1016/S0264-8172(98)00079-8
 19. Videtich P.E., McLimans R.K., Watson H.K.S. Nagy, R.M. Depositional, diagenetic, thermal, and maturation histories of Cretaceous Mishrif Formation, Fateh Field, Dubai. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1988, vol. 72, pp. 1143–1159.
 20. Tseng H.Y., Burruss R.C., Onstott T.C., Omar G. Paleofluid-flow circulation within a Triassic rift basin: evidence from oil inclusions and thermal histories. *Geological Society of America Bulletin*, 1999, vol. 111, pp. 275–290.
 21. Volk H., Mann U., Burde O., Horsfield B., Suchý V. Petroleum inclusions and residual oils: constraints for deciphering petroleum migration. *Journal of Geochemical Exploration*, 2000, vol. 71, pp. 307–311. DOI: 10.1016/S0375-6742(00)00156-4
 22. Parnell J., Middleton D., Chen H.H., Hall D. The use of integrated fluid inclusion studies in constraining oil charge history and reservoir compartmentation: examples from the Jeanne d'Arc Basin, offshore Newfoundland. *Marine and Petroleum Geology*, 2001, vol. 18, pp. 535–549.
 23. Liu K., Eadington P. Quantitative fluorescence techniques for detecting residual oils and reconstructing hydrocarbon charge history. *Organic Geochemistry*, 2005, vol. 36, pp. 1023–1036. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2005.02.008
 24. Bi D., Zhai S., Zhang D., Liu X., Liu X., Jiang L. Constraints of fluid inclusions and C, O isotopic compositions on the origin of the dolomites in the Xisha Islands, South China Sea. *Chemical Geology*, 2018, vol. 493, pp. 504–517. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.07.005
 25. Conliffe J. Geological setting and genesis of high-grade iron ore deposits in the Eastern Labrador trough, Newfoundland and Labrador. *Atlantic Geology*, 2015, vol. 55, no. 1, pp. 1–25.
 26. Coniglio M., Sherlock R., Williams-Jones A.E., Middleton K., Frapé S.K. Burial and hydrothermal diagenesis of Ordovician carbonates from the Michigan Basin, Ontario, Canada. *Dolomites – A Volume in Honour of Dolomieu*. Eds. B.H. Purser, M.E. Tucker, D.H. Zenger. Cambridge, International Association of Sedimentologists. Special Publication, 1994, vol. 21, pp. 231–254.
 27. Wojcik K.M., Goldstein R.H., Andwalton A.W. History of diagenetic fluids in a distant foreland area, Middle and Upper Pennsylvanian, Cherokee basin, Kansas, USA: fluid inclusion evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, vol. 58, pp. 1175–1191.
 28. Guzzy-Arredondo G.S., Murillo-Muñetón G., Morán-Zenteno D.J., Grajales-Nishimura J.M., Martínez-Ibarra R., Schaaf P. High-temperature dolomite in the Lower Cretaceous Cupido Formation, Bustamante Canyon, northeast Mexico: petrologic, geochemical and microthermometric constraints. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 2007, vol. 24, no. 2, pp. 131–149.
 29. Renard S., Pironon J., Sterpenich J., Carpentier C., Lescanne M., Gaucher E.C. Diagenesis in Mesozoic carbonate rocks in the North Pyrénées (France) from mineralogy and fluid inclusion analysis: Example of Rouse reservoir and caprock. *Chemical Geology*, 2019, vol. 508, pp. 30–46. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.06.017
 30. Peng B., Li G., Li Z., Liu C., Zuo Y., Zhang W., Yao C. Discussion of multiple formation mechanisms of saddle dolomites – comparison of geochemical data of Proterozoic–Paleozoic dolomites. *Energy Exploration and Exploitation*, 2018, vol. 36, no. 1, pp. 66–96. DOI: 10.1177/0144598717728464
 31. Samani P.N., Mirshahani M., Khodaei N. Petrographic characteristics and fluid inclusion study of carbonate cements in Permian–Triassic Rock Sequence of Southern Iran: an implication of rock-fluid interactions in carbonate reservoir rocks. *Journal of Petroleum Science and Technology*, 2017, vol. 7, no. 3, pp. 117–134.
 32. Chen D., Qing H., Yang C. Multistage hydrothermal dolomites in the Middle Devonian (Givetian) carbonates from the Guilin area, South China. *Sedimentology*, 2004, vol. 51, no. 5, pp. 1029–1051. DOI: 10.1111/j.1365-3091.2004.00659.x
 33. Mestorozhdenie Severo-Ostaninskoe [Severo-Ostaninskoe deposit]. *Neft'GazInfom*. Available at: <http://oilgasinform.ru/science/fields/severoostaninskoe> (accessed 12 February 2020).
 34. Belov R.V. Reinterpretation of seismic data on Upper Paleozoic hydrocarbon deposits in the southeastern part of Western Siberia. *Oil and gas geology*, 1992, vol. 4, pp. 5–8. In Russ. Available at: <http://geolib.ru/Oil-GasGeo/1992/04/Stat/stat02.html> (accessed 19 March 2020).
 35. Kontorovich V.A. Pervaya otraslevaya nauchno-issledovatel'skaya organizatsiya v oblasti geologii nefi i gaza v Sibiri [The first department research organization in the field of geology of oil and gas in Siberia]. *Geologiya i mineralno-syrevye resursy Sibiri* [Geology and mineral resources of Siberia]. Novosibirsk, SNIIGGIMS Publ., 2012. No. 1, pp. 5–15.
 36. Krasnoshchekova L., Garcia A., Belozherov V. Composition of fluid inclusions by Raman spectroscopy in Paleozoic carbonate rocks of Severo-Ostaninsk field, Western Siberia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 3, pp. 187–203. DOI: 10.18799/24131830/2019/3/178
 37. Belozherov V., Garcia Aura S. Prospects of searching for oil reservoirs in the Devonian deposits of the south-eastern part of the Western-Siberian plate. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 6, pp. 128–139. Available at: <http://izvestiya.tpu.ru/archive/article/view/2052> (accessed 09 February 2019).
 38. Hurai V., Hurainova M., Slobodni, M., Thomas R. *Geofluids developments in Microthermometry*. Amsterdam, Elsevier, 2015. 489 p.
 39. Roedder E. Fluidnye vklucheniya v mineralakh [Fluid inclusions in minerals]. *Ispol'zovanie vklucheniya pri izuchenii genezisa porod i rud* [Use of inclusions when studying genesis of rocks and ores]. Translated from English. Moscow, Mir Publ., 1987. Vol. 2, 632 p.
 40. Shepherd T.J., Rankin A.H., Alderton D.H.M. *A practical guide to fluid inclusions*. Glasgow; London, Blackie, 1985. 239 p.
 41. Borisenko A.S. Izuchenie solevogo sostava gazovo-zhidkikh vklucheniya v mineralakh metodom kriometrii [Study of salt composition of gas-liquid inclusions in minerals by method of cryometry]. *Sovetskaya Geologiya Geophysics*, 1977, no. 8, pp. 16–27.
 42. Bodnar R.J. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, vol. 57, no. 3, pp. 683–684.
 43. Zhang Y., Frantz J.D. Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O using synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology*, 1987, vol. 64, pp. 335–350.
 44. Bakker R.J. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chemical Geology*, 2003, vol. 194, no. 1–3, pp. 3–23. DOI: 10.1016/S0009-2541(02)00268-1
 45. Azamani E., Azmy K., Blamey N., Brand U., Al-Aasm I. Origin of Lower Ordovician dolomites in eastern Laurentia: controls on porosity and implications from geochemistry. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, vol. 40, no. 1, pp. 99–114. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2012.10.007
 46. Bodnar R. J. Hydrothermal solutions. *Encyclopedia of geochemistry*. Eds. C.P. Marshall, R.W. Fairbridge. Lancaster, Kluwer Academic Publishers, 1999. pp. 333–337.

Received: 5 August 2020.

Information about the authors

Lyubov A. Krasnoshchekova, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Aura S. Garcia, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Vladimir B. Belozherov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Компьютерная верстка *О.Ю. Аршинова*
Корректурa и 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 29.08.2020. Формат 60x84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 25,94. Уч.-изд. л. 23,46.
Заказ хх-20. Тираж 500 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ