



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ISSN (print) – 2500-1019
ISSN (on-line) – 2413-1830

ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ

Том 332, № 3, 2021

Издательство
Томского политехнического университета
2021

**ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА.
ИНЖИНИРИНГ ГЕОРесурсов**

Редакционная коллегия

Семилетов И.П., гл. редактор, д-р геогр. 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)
Старostenko B.I., 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)
Уленеков 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)
Алексеенко С.В., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Воропай Н.И., д-р техн. наук (Россия)
Кочегуров А.И., канд. техн. наук (Россия)
Руи Д., PhD (Португалия)
Зиатдинов Р.А., канд. физ.-мат. наук (Южная Корея)
Спицын В.Г., д-р техн. наук (Россия)
Муравьев С.В., д-р техн. наук (Россия)
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)
Антиленко 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)
Третьяк А.Я., д-р техн. наук (Россия)
Арбузов С.И., д-р геол.-минерал. Наук (Россия)
Ковалев В.З., д-р техн. наук (Россия)
Романенко С.В., д-р хим. 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, 2021

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



TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY

ISSN (print) – 2500_1019
ISSN (on_line) – 2413_1830

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

Volume 332, № 3, 2021

Tomsk Polytechnic University Publishing House
2021

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

Editorial Board

Semiletov I.P., editor in chief, 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)
Belozerov 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)
Alekseenko S.V., Dr. Sc. (Russia)
Voropai N.I., Dr. Sc. (Russia)
Kochegurov A.I., Cand. Sc. (Russia)
Rui D., PhD (Portugal)
Ziatdinov R.A., Cand. Sc. (South Korea)
Muravyov S.V., Dr. Sc. (Russia)
Spitsyn V.G., Dr. Sc. (Russia)
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)
Tretyak A.Ya., Dr. Sc. (Russia)
Arbusov S.I., Dr. Sc. (Russia)
Kovalev V.Z., Dr. Sc. (Russia)
Romanenko S.V., 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 Communicationss).

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 поведения химических элементов в системе вода–порода района разрабатываемого карьера бутового камня в Питкярантском рудном районе (Карелия)	7	Features of chemical element behavior in the water–rock system of the rubble stone quarry in the Pitkärantta district (Karelia)
Конышев А.А., Сидкина Е.С., Солдатова Е.А., Догадкин Д.Н., Громяк И.Н.		Konyshев A.A., Sidkina E.S., Soldatova E.A., Dogadkin D.N., Gromyak I.N.
Учёт влияния вертикальной проницаемости на адаптацию месторождения с терригенным типом коллектора	20	Vertical permeability effect on terrigenous oil field reservoir adaptation
Коровин М.О.		Korovin M.O.
Литолого-фациальное строение уфимских отложений центральной части Пермского края	29	Lithological-facial structure of the Ufa sediments in the central part of the Perm krai
Плюснин А.В., Сулима А.И., Тимофеев В.Д., Коваль Д.В., Дементьева К.В.		Plyusnin A.V., Sulima A.I., Timofeev V.D., Koval D.V., Dementyeva K.V.
Вещественный состав торфов Тимирязевского болота (Томск, Западная Сибирь)	51	Material composition of peats of the Timiryazevo mire (Tomsk, Western Siberia)
Савичев О.Г., Рудмин М.А., Мазуров А.К., Федченко А.С., Рубан А.С., Даuletova А.Б.		Savichev O.G., Rudmin M.A., Mazurov A.K., Fedchenko A.S., Ruban A.S., Dauletova A.B.
Вулканогенные прослои в баженовской свите Западно-Сибирского осадочного бассейна	62	Volcanogenic layers in bazhenov formation of the Western Siberian sedimentary basin
Кондрашова Е.С.		Kondrashova E.S.
Изменение теплофизических характеристик биомассы с различной долей минерализации в процессе медленного пиролиза	74	Changes in thermophysical characteristics of biomass with different mineralization amount during its slow pyrolysis
Табакаев Р.Б., Астафьев А.В., Ивашутенко А.С., Языков Н.А., Заворин А.С.		Tabakaev R.B., Astafev A.V., Ivashutenko A.S., Yazykov N.A., Zavorin A.S.
Моделирование фанерозойских очагов генерации углеводородов и оценка их роли в формировании залежей «палеозойской» нефти (юго-восток Западной Сибири)	85	Modelling of Phanerozoic foci of hydrocarbon generation to assess their role in formation of the Paleozoic oil deposits (southeastern of Western Siberia)
Исаев В.И., Галиева М.Ф., Лобова Г.А., Крутенко Д.С., Осипова Е.Н.		Isaev V.I., Galieva M.F., Lobova G.A., Krutenko D.S., Osipova E.N.
Аналитические подходы к количественному определению содержаний химических элементов в углях и углистых породах с использованием методов ИСП-МС и ИНАА	99	Analytical approaches to the quantitative determination of the chemical elements content in coals and coal rocks using ICP-MS and INAA methods
Зарубина Н.В., Блохин М.Г., Остапенко Д.С., Чекрыжов И.Ю., Арбузов С.И., Судыко А.Ф.		Zarubina N.V., Blokhin M.G., Ostapenko D.S., Chekryzhov I.Yu., Arbuzov S.I., Sudyko A.F.
Geochemical behavior investigation based on K-means and artificial neural network prediction for titanium and zinc, Kivi region, Iran	113	Исследование геохимического поведения титана и цинка на основе метода К-средних и искусственных нейронных сетей для прогнозирования новых площадей, регион Киви, Иран
Shirazy A., Ziaii M., Hezarkhani A., Timkin T.V., Voroshilov V.G.		Ширази А., Зиаи М., Хезархани А., Тимкин Т.В., Ворошилов В.Г.
Исследование методов интенсификации добычи нефти из нижнемеловых отложений Горячепистонского месторождения	126	Research of methods for intensifying oil production from the Lower Cretaceous deposits of the Goryacheistochnenskoe field
Бакраев М.М., Булюкова Ф.З., Думлер Е.Б., Дельбиев А.С.		Bakraev M.M., Bulyukova F.Z., Dumler E.B., Delbiev A.S.
Изотопно-геохимические особенности проявления слаборадоновых вод «Инские источники» (юг Западной Сибири)	135	Isotope geochemical features of occurrence of low-radon waters «Inskie springs» (South-Western Siberia)
Новиков Д.А., Копылова Ю.Г., Вакуленко Л.Г., Сухорукова А.Ф., Пыряев А.Н., Максимова А.А., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В.		Novikov D.A., Kopylova Yu.G., Vakulenko L.G., Sukhorukova A.F., Pyryayev A.N., Maksimova A.A., Dultsev F.F., Chernykh A.V.
Радиационно-экологический мониторинг агрокосистем в районе Белоярской АЭС	146	Radioecological monitoring of agroecosystems in the vicinity of Beloyarsk NPP
Панов А.В., Трапезников А.В., Кузнецова В.К., Коржавин А.В., Исамов Н.Н., Гешель И.В.		Panov A.V., Trapeznikov A.V., Kuznetsov V.K., Korzhavin A.V., Isamov N.N., Geshel I.V.
Ртуть в компонентах природной среды Республики Алтай	158	Mercury in the components of natural environment of the Altai republic
Робертус Ю.В., Рихванов Л.П., Пузанов А.В., Кац В.Е.		Robertus Yu.V., Rikhvanov L.P., Puzanov A.V., Katz V.E.
Физико-химические особенности флюидов, сформировавших апогипербазитовые и апокарбонатные нефриты	168	Physico-chemical features of fluides, which formed apohyperbasite, and apocarbonate jades
Филиппова А.А., Меконошин А.С., Бычинский В.А., Чудненко К.В.		Filippova A.A., Mekhonoshin A.S., Bychinsky V.A., Chudnenko K.V.
Пневмокомпенсатор для плунжерного насоса с погружным линейным приводом	179	Pneumatic compensator for plunger pump with submersible linear drive
Уразаков К.Р., Тимашев Э.О., Абдуллин Н.А.		Urazakov K.R., Timashev E.O., Abdullin N.A.

Метод и средства испытаний кавитационной эрозии в аномальных условиях Хмелев В.Н., Барсуков Р.В., Гольых Р.Н., Абраменко Д.С., Генне Д.В., Тертишников П.П.	187	Method and means of testing cavitation erosion under abnormal conditions Khmelev V.N., Barsukov R.V., Golykh R.N., Abramenko D.S., Genne D.V., Tertishnikov P.P.
Влияние компенсации реактивной мощности на величину перенапряжений при коммутации силовых трансформаторов Кузьмин Р.С., Завалов А.А., Майнагашев Р.А., Меньшиков В.А., Кузьмин И.С.	197	Influence of reactive power compensation on overvoltages value when switching power transformers Kuzmin R.S., Zavalov A.A., Mainagashев R.A., Menshikov V.A., Kuzmin I.S.
Исследование биополимерных буровых растворов на основе высокоминерализованных пластовых вод Восточной Сибири Буглов Н.А., Аверкина Е.В., Устюжанин А.О., Красинская А.С.	210	Research of biopolymer drilling fluids based on highly mineralized reservoir waters of Eastern Siberia Buglov N.A., Averkina E.V., Ustyuzhanin A.O., Krasinskaya A.S.
Влияние климатических изменений на максимальные уровни периода половодья реки Абакан Галахов В.П., Ловцкая О.В., Мардасова Е.В.	219	Climate change effect on maximum flood stages in Abakan river Galakhov V.P., Lovtskaya O.V., Mardasova E.V.
Аксессорная золото-серебряная минерализация из хромититов Харчурузского ультрамафитового массива (Полярный Урал) Юричев А.Н.	229	Accessory gold-silver mineralization from chromitites of Kharcheruz ultramafic massif (the Polar Urals) Yurichev A.N.

УДК 550.461

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ВОДА–ПОРОДА РАЙОНА РАЗРАБАТЫВАЕМОГО КАРЬЕРА БУТОВОГО КАМНЯ В ПИТКЯРАНТСКОМ РУДНОМ РАЙОНЕ (КАРЕЛИЯ)

Конышев Артем Александрович¹,
icelopa@gmail.com

Сидкина Евгения Сергеевна¹,
sidkinaes@yandex.ru

Солдатова Евгения Александровна¹,
2a61@mail.ru

Догадкин Денис Николаевич¹,
denisnd@mail.ru

Громяк Ирина Николаевна¹,
gnom.motl@bk.ru

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Россия, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19.

Актуальность. Изучение особенностей перераспределения химических элементов в системе вода–порода в районах, где ведется активная разработка месторождений полезных ископаемых, актуально ввиду потенциального влияния этих процессов на экологическую обстановку и изменение геохимических условий природной среды. В частности, это важно для выбранного района, который входит в площадь водосбора крупнейшего природного резервуара пресной воды в Европе – Ладожского озера. Целью представленного исследования является изучение выноса химических элементов водой из гранитоидных пород, вскрытых карьером, и их дальнейшего поведения в природных водах и донных отложениях района.

Объектом исследования являются природные воды и донные отложения района разрабатываемого карьера бутового камня (Питкярантский рудный район, Республика Карелия). Авторы проследили изменения химического состава природных вод и связанных с ними донных отложений по мере движения воды от ее сброса из карьера до впадения в речную сеть.

Методы. Анализ химического состава природных вод и донных отложений проведен стандартными методами: потенциометрия, титриметрия, ICP-AES, ICP-MS. Исследования минералов в составе пород карьера бутового камня проведено при помощи LA-ICP-MS, химический состав горных пород изучен методами XRF, ICP-MS и ICP-AES. Физико-химическое моделирование форм нахождения в природных водах и осаждения минералов проведено в программном комплексе HydroGeo. Верификация модели проведена на основе анализа химического состава донных отложений.

Результаты. В изученных водных объектах в отдельных точках отмечены превышения ПДК Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, V. При удалении от карьера бутового камня снижается величина общей минерализации природных вод и содержание макрокомпонентов, а также Sr, U, V, Mo, Zn, Cd. Концентрация железа, наоборот, увеличивается ввиду роста содержания органического вещества в воде. В донных отложениях пик концентрации многих элементов (Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Cs, Ce, La, Y) наблюдается в точке сброса воды из карьера. Максимальное содержание U отмечается чуть ниже по потоку изучаемых вод, что согласуется с данными по составу донных отложений и моделирования, которые указывают на возможность выпадения уранинита из водного раствора в водоеме, сформировавшемся при сбросе воды из карьера бутового камня и истоке ручья, берущего начало в этом водоеме. Роль органического вещества в изученных водах высока для процесса накопления железа в воде за счет образования устойчивого гидроксо-фульватного комплекса железа, а также для редкоземельных элементов за счет образования комплекса с гуминовой кислотой. Анализ распространенности, форм нахождения и осаждения химических элементов позволили заключить, что эксплуатация карьера бутового камня вносит существенный вклад в перераспределение химических элементов в изучаемом районе.

Ключевые слова:

Система вода–порода, выщелачивание, формы нахождения, осаждение, фульвокислота, гуминовая кислота, растворенное органическое вещество, термодинамический расчет, уран, комплексообразование.

Введение

Особенности перераспределения химических элементов между породами и природными водными растворами в рудных районах, где ведется активная разработка месторождений полезных ископаемых, представляют значительный интерес для изучения ввиду потенциального влияния этих процессов на экологическую обстановку и изменение геохимических усло-

вий природной среды [1–3]. Изучаемая территория располагается в пределах Питкярантского рудного района в юго-западной части Республики Карелия, вдоль северо-восточного побережья Ладожского озера (рис. 1). В Питкярантском рудном районе открыты многочисленные месторождения и рудопроявления олова, железа, редких и полиметаллов, флюорита, урана и др. [4, 5]. Все рудные объекты приурочены к полосе, протягивающейся вдоль северо-западного

контакта Салминского батолита более чем на 50 км [4]. Многие месторождения известны с XVIII в. с пиком их эксплуатации в XIX в. [5]. Из нерудных полезных ископаемых в исследуемом районе в XX в. разрабатывались пегматиты на керамическое сырье, в настоящее время ведется добыча строительных материалов. В перечень ценных природных ресурсов помимо вышеперечисленных необходимо включить природные воды, которыми исключительно богат регион. Следует отметить, что в природных водах района исследований отмечаются повышенные концентрации ряда микрокомпонентов в результате влияния природных (взаимодействие с породами) и техноген-

ных (в основном разработка полезных ископаемых) факторов. Район исследований входит в площадь водосбора крупнейшего природного резервуара пресной воды в Европе – Ладожского озера. В связи с этим изучение особенностей взаимодействий в системе вода–порода в связи с их влиянием на формирование химического состава природных вод выбранной территории является весьма актуальной проблемой. Задачей представленного исследования является изучение выноса химических элементов водой из гранитоидных пород, вскрытых карьером бутового камня, и их дальнейшего поведения в природных водах и донных отложениях района.

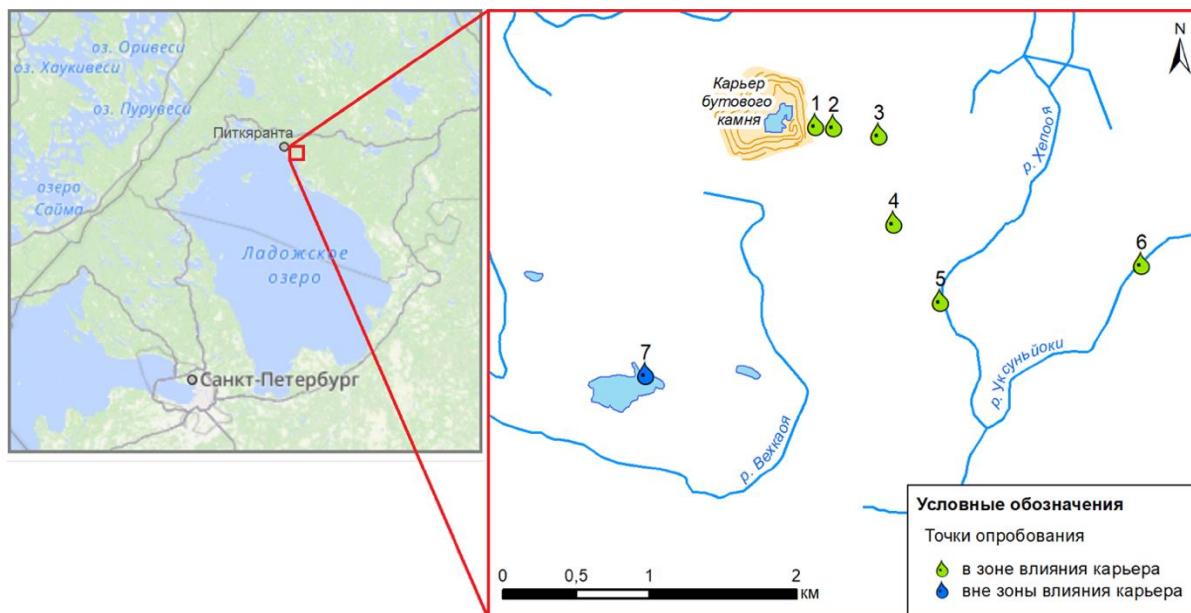


Рис. 1. Карта района работ с нанесением точек опробования: 1 – водоем, сформированный в результате сброса воды из карьера бутового камня; 2 – исток ручья, сформированного водой, откачиваемой из карьера; 3 – тот же ручей, ниже по течению; 4 – заболоченная местность; 5 – р. Хепооя после впадения исследуемого ручья; 6 – р. Уксунъёки, 7 – пегматитовый карьер

Fig. 1. Map of the study area with location of the sampling points: 1 – waterbody formed due to water discharge from the rubble stone quarry; 2 – head of the stream formed by water discharged from the quarry; 3 – the same stream, downstream; 4 – wetland; 5 – Hepooya River after the stream influx; 6 – Uksunjyoki River; 7 – pegmatite quarry

Геологическая характеристика района и объекта исследования

Тектонические особенности

Салминский батолит расположен в Раахе–Ладожской зоне – месте сочленения крупных геоблоков, Свекофенской складчатой области и Карельского кратона. В геологическом плане Питкярантский рудный район приурочен к Карельской зоне Свекофенской складчатой области. Данный район представляет собой область распространения метаосадочных пород верхнего протерозоя, в том числе карбонатных и ремобилизованных при сфеофенской орогении гнейсогранитных куполов AR₂–PR₁ возраста. Интрузивные породы Салминского батолита в данном месте полого погружаются под метаосадочный чехол в направлении Ладожского озера с резким изменением наклона на субвертикальный вблизи его береговой линии. Мощность пород Салминского батолита в изучаемом районе составляет 2–3 км [6].

На изучаемой территории, а также в пределах котловины Ладожского озера существуют тектонические нарушения северо-западного простирания, субпараллельные зоне сочленения Свекофенской складчатой области с Карельским кратоном. Часть из этих разломов испытывала активацию в верхнем протерозое, сформировав Ладожско-Пашскую грабен-синклиналь.

Таким образом, Питкярантский рудный район расположен вблизи основных региональных разломов, в том числе глубокого заложения, и вытянут параллельно им, а также приурочен к зоне резкого перегиба наклона кровли Салминского батолита.

Описание карьера бутового камня

Карьер бутового камня, из которого происходит сброс воды, разрабатывается свыше 50 лет, имеет 5 уступов и размеры около 550×600 м. Карьером вскрываются: четвертичные песчаные отложения, гнейсограниты купола Люпикко (AR₂–PR₁) с входя-

щими в них метаамфиболитами, высокодифференцированные топазсодержащие Li-сидерофиллитовые граниты [7] или альбит-протолитионитовые граниты [8]. Данные граниты имеют возраст 1538 ± 1 млн лет [9] и являются частью Салминского батолита. Апикаль-

ная часть батолита, непосредственно под гнейсогранитным куполом Люникко, представлена высокодифференцированными разностями, основной объем на глубине сложен биотит-амфиболовыми гранитами [8] (рис. 2).

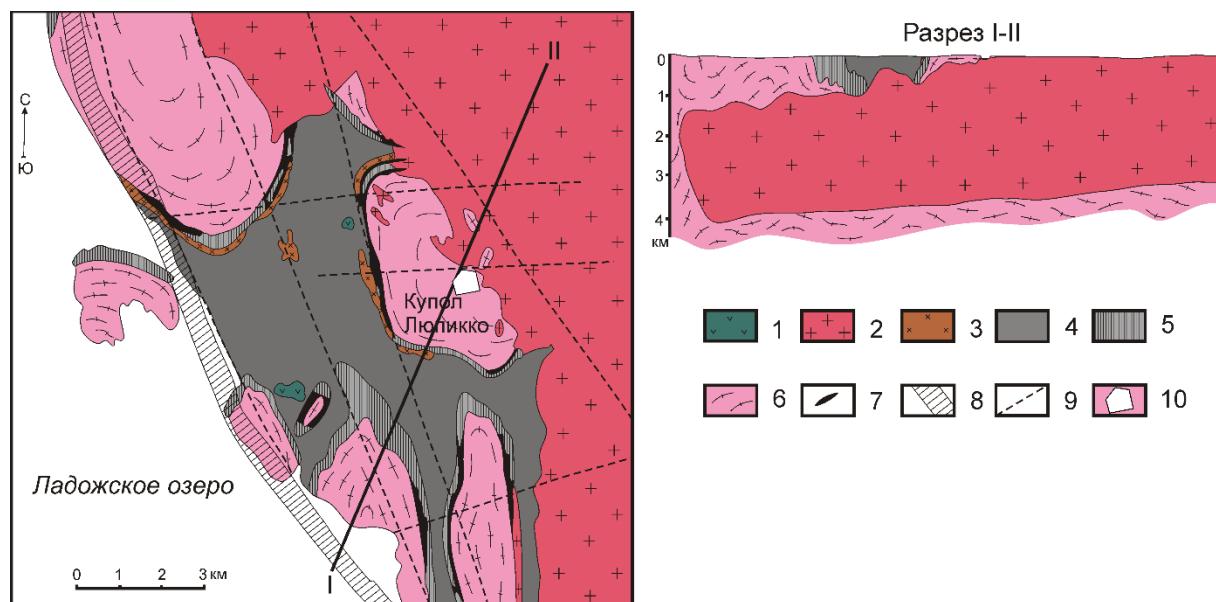


Fig. 2. Geological scheme of Pitkyaranta district according to [8] with simplifications and additions. Legend: 1 – Jotnian intrusive rocks; 2 – granite rocks of the Salmi batholith; 3–6 – Svecofennian complex: 3 – «ceramic» pegmatites, 4 – Al-enriched schists of Ladoga group, 5 – amphibolites and amphibole schists with carbonate horizons (Sortavala group), 6 – gneiss-granites of domes; 7 – Sn-polymetallic and Be-Sn-polymetallic mineral deposits and ore occurrences; 8 – projection of a sharp bend of the overlying bed slope of the Salmi batholith onto the modern surface at the place of the gentle slope change to the subvertical slope; 9 – disjunctive dislocations; 10 – the rubble stone quarry

Кровля кристаллических пород сильно эродирована, в северной стенке карьера наблюдаются отложения песков четвертичного возраста мощностью до 10–15 м. Восточная стенка карьера сложена высокодифференцированными гранитами, кровля которых срезается эрозией. На расстоянии до первых десятков метров вблизи карьера наблюдается сухостой и деградация кустарникового покрова. Вода в карьер просачивается из стенок и скапливается на дне, где имеет голубовато-зеленоватый цвет.

Методы проведения исследования

Отбор проб и аналитические методы исследования вещества

В ходе полевых работ 2019 г. были отобраны 7 проб воды и 6 проб донных отложений. Схема проходборта приведена на рис. 1. Точка 1 представляет собой водоём, сформированный в результате сброса воды из карьера бутового камня. Материал донных отложений в этой точке представлен крупнозернистым песком с примесью глинистого материала. Из водоёма вытекает ручей, который после перепада вы-

сот порядка 15 м попадает на заболоченную равнину. Интенсивность заболоченности меняется в зависимости от объема поверхностного стока и количества атмосферных осадков. Точка 2 – исток упомянутого ручья, который в непосредственной близости от точки 1 имеет временный характер, местами течения на поверхности не наблюдается, но русло прослеживается. Донные отложения в точке 2 представлены органическими остатками преимущественно растительного происхождения с незначительной примесью песчаного материала. Точка 3 – тот же ручей ниже по течению, где он приобретает постоянный характер. Материал донных отложений также представляет собой органические остатки с примесью песчаного материала. Точка 4 – заболоченная равнина ниже по течению ручья, где он разветвляется на рукава. Отбор пробы произведен из рукава ручья. Материал донных отложений – органические остатки с незначительной примесью песчаного материала. Точка 5 – р. Хепооя, пробы взята в 50 м ниже по течению от места впадения ручья. В этом месте р. Хепооя имеет ширину до 1–1,5 м, донные отложения представлены преимуще-

ственно песчаным материалом. Точка 6 – р. Уксуньюоки. В месте пробоотбора река имеет ширину около 20 м. Донные отложения представлены смесью песчаного материала и органического вещества. Точка 7 – затопленный пегматитовый карьер (на керамическое сырье), пробы отобраны непосредственно из карьера. Пегматитовый карьер находится в районе исследований, но гидографически не связан с изучаемой нами системой поверхностных вод. Эта точка будет использована в работе как точка сравнения.

Для анализа макрокомпонентов пробы природных вод были отобраны в пластиковые бутылки объемом 1 л с предварительным многократным ополаскиванием тары природной водой. При пробоотборе анализировались pH, Eh, CO_3^{2-} потенциометрическим методом ионоселективными электродами при помощи прибора ЭКОТЕСТ 2000 (ЭКОНИКС, Россия). Пробы были доставлены в лабораторию в течение трех дней после пробоотбора и от момента отбора до химического анализа хранились в темном месте. Анализ макрокомпонентов был выполнен в МГУ им. М.В. Ломоносова методом титрования. Перманганатная окисляемость была измерена методом титрования в ГЕОХИ РАН. Пересчет данных по перманганатной окисляемости в содержания гуминовых и фульвокислот произведен согласно [10].

Пробы для анализа микроэлементов были отобраны в пробирки объемом 15 мл с консервацией 0,45 мл HNO_3 ос. ч. и отфильтрованы при помощи ацетатцеллюлозного мембранныго фильтра с размером пор 0,45 мкм. Элементный анализ воды был выполнен в ГЕОХИ РАН: Fe, Al, Na, K определяли методом ICP-AES (плазменный спектрометр iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific)). Содержания Mn, Cu, Zn, Mo, U и других микроэлементов определены методом ICP-MS на квадрупольном массспектрометре X-series 2 (Thermo Scientific).

Отбор проб органоминеральных отложений произведен в герметичные полиэтиленовые пакеты при помощи пластикового совка с заглублением не более 15 см. Масса каждой пробы составляла около 1 кг. В лаборатории грунты были высушены, просеяны через сито с размером ячеек 1 мм. Пробы проанализированы в ГЕОХИ РАН методами ICP-AES и ICP-MS на тот же перечень химических элементов, что и пробы воды. Определение зольности грунта проведено по методике определения сборной пробы по ГОСТ 26801-86 в муфельной печи. Пробы грунтов после прокаливания приобрели светлый оттенок и были представлены песчаным материалом. Вычисление массовой доли органического вещества произведено по формуле:

$$O = 100 - A_d,$$

где A_d – массовая доля золы, %.

Исследования содержания урана в минералах в составе пород карьера бутового камня проведено при помощи LA-ICP-MS на масс-спектрометре Element XR с системой лазерного пробоотбора UP-213 в ГЕОХИ РАН.

Термодинамический расчет форм нахождения химических элементов и осаждения минералов из водного раствора

Термодинамические расчеты проведены с помощью программного комплекса HydroGeo [11]. Система состояла из 24 химических элементов: O, H, C, S, Cl, Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sr, Y, Ce, La, U, Fu (фульвокислота), Hu (гуминовая кислота).

Для расчета свободных энергий образования комплексов с фульвовыми и гуминовыми кислотами были использованы эффективные константы устойчивости, приведенные в табл. 1. Свободные энергии Fu^{2-} и Hu^- приняты равными нулю, а сами Fu и Hu введены в базу данных как новые независимые элементы.

Таблица 1. Эффективные константы комплексообразования катионов с гуминовыми и фульвокислотами (298,15 К, 1 бар), использованные при расчетах

Table 1. Effective constants of cation complexation with humic and fulvic acids (298,15 K, 1 bar) used in calculations

Комплексная частица Complex	pK	Литературный источник Reference
CaFu^0	3,64	[12]
CaHu^+	3,83	[13, 14]
MgFu^0	3,81	[14]
MgHu^+	3,67	[13, 14]
MnFu^0	4,17	[14]
MnHu^+	4,58	[14, 15]
FeFu^0	4,67	[12]
FeFu^+	7	[16]
FeOHFu^0	19,5	[13]
$\text{Fe(OH)}_2\text{Fu}^-$	29,41	[13]
Fe(Hu)_3^0	10,52	[17]
AlFu^+	6,46	[18]
CoFu^0	4,51	[13, 14]
Co(Hu)_2^0	5,44	[17]
CuFu^0	7,85	[14]
$\text{Cu(OH)}_2\text{Fu}^{2-}$	7,74	[19]
CuHu^+	6,2	[20]
Cu(Hu)_2^0	8,9	[21]
NiFu^0	4,98	[13, 14]
NiHu^+	3,67	[13]
ZnFu^0	4,83	[14]
ZnHu^+	5,19	[14, 15]
CdFu^0	4,57	[14]
CdHu^+	5,04	[20]
Cd(Hu)_2^0	6,9	[21]
SrFu^0	3,57	[22]
SrHu^+	2,64	[23]
Sr(Hu)_2^0	4,68	[23]
UO_2Fu^0	4,54	[24]
$\text{UO}_2(\text{Fu})_2^{2-}$	7,45	[24]
UO_2Hu^+	5,38	[24]
$\text{UO}_2(\text{Hu})_2^0$	9,59	[24]
LaFu^+	9,15	[25]
LaHu^{2+}	10,64	[25]
CeFu^+	6,75	[25]
CeHu^{2+}	5,75	[25]
YFu^+	9,21	[25]
YHu^{2+}	10,95	[25]

Добавленные в базу термодинамических данных HydroGeo свободные энергии образования фульватных и гуматных комплексов химических элементов рассчитаны по уравнению:

$$G_{fMeA}^{0*} = G_{fMe^{m+}}^0 - RT \ln K_{\text{эф}},$$

где G_{fMeA}^{0*} – свободная энергия образования комплекса с органическим анионом; $G_{fMe^{m+}}^0$ – свободная энергия иона металла; R – газовая постоянная; T – температура (298,15 К); K_{ϕ} – эффективная константа устойчивости [10].

Таблица 2. Ионы и комплексные частицы, добавленные в модель

Table 2. Ions and complexes incorporated to the numerical model

H^+	$NaSO_4^-$	Fe^{3+}	$AlFu^+$	$CuHu_3^0$	$CoHCO_3^+$	Ce^{3+}	$UO_2CO_3^0$
OH^-	K^+	$(FeHCO_3)^+$	$Al(OH)_3$	$CuHu^+$	$CoSO_4^0$	$CeHCO_3^{2+}$	$UO_2(CO_3)_2^{2-}$
H_2O	$KHCO_3^0$	$(Fe(OH)Fu)^-$	$Al(OH)_2^+$	$CuOH^+$	Co^{2+}	$CeSO_4^+$	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$
HCO_3^-	KSO_4^-	$FeOHFu^0$	Ni^{2+}	Zn^{2+}	$CoFu^0$	$CeFu^+$	$UO_2(CO_3)_3^{5-}$
CO_3^{2-}	Mg^{2+}	$FeHu_3^0$	$NiHCO_3^+$	$ZnHCO_3^+$	$CoHu_2^0$	$CeHu^{2+}$	$UO_2SO_4^0$
CO_2^0	$MgHCO_3^+$	$Fe(OH)_3^0$	$NiFu^0$	$ZnSO_4^0$	Sr^{2+}	$CeOH^{2+}$	UO_3^0
SO_4^{2-}	$MgSO_4^0$	Mn^{3+}	$NiOH^+$	$ZnFu^0$	$SrHCO_3^+$	La^{3+}	UO_2OH^+
Fu^{2-}	$MgFu^0$	$MnHCO_3^+$	$Ni(OH)_2^0$	$ZnHu^+$	$SrSO_4^0$	$LaHCO_3^{2+}$	$UO_2(OH)_2^0$
HFu^-	$MgHu^+$	$MnSO_4^0$	Cu^{2+}	Cd^{2+}	$SrFu^0$	$LaSO_4^+$	UO_2Fu^0
H_2Fu^0	Ca^{2+}	Mn^{2+}	$CuHCO_3^+$	$CdHCO_3^+$	$SrHu_2^0$	$LaFu^+$	$UO_2Fu_2^{2-}$
Hu^-	$CaHCO_3^+$	$MnFu^0$	$CuSO_4^0$	$CdSO_4^0$	$SrHu^+$	$LaHu^{2+}$	UO_2Hu^+
HHu^0	$CaCO_3^0$	$MnHu^+$	$CuCl^+$	$CdFu^0$	Y^{3+}	$LaOH^{2+}$	$UO_2Hu_2^0$
Cl^-	$CaSO_4^0$	Al^{3+}	Cu^+	$CdHu^+$	YFu^+	UO_2^{2+}	UO_2^+
Na^+	$CaFu^0$	$Al_2(CO_3)_3^0$	$CuFu^0$	$CdHu_2^0$	YHu^{2+}	$UO_2HCO_3^+$	UO_2^0
$NaHCO_3^0$	$CaHu^+$	$AlSO_4^+$	$Cu(OH)_2Fu^{2-}$	Co^{3+}	YOH^{2+}	$UO_2(HCO_3)_2^0$	$U(OH)_3^+$

Результаты

Состав пород карьера бутового камня

Гнейсограниты куполов представлены среднезернистыми кварц-биотит-полевошпатовыми гнейсами кислого состава.

Li-сицирофиллитовые граниты представлены равномернозернистыми породами светло-серого и розового цветов, сложенные альбитом, кварцем, калишпатом, Li-сицирофиллитом, иногда циннвальдитом. Аксессорные минералы: флюорит, топаз, монацит, пирит, паризит, циркон, гематит, колумбит. Составы гранитов даны в работе [7].

Карьером вскрывается контакт апикальной части гранитов и гнейсогранитов. Контакт представлен зоной штокшайдеров – краевых пегматитов, чередующихся с зонами аплитов, мощность зоны до 5 м, зона прослеживается в южной и восточной стенах. В гнейсогранитах над зоной штокшайдеров наблюдаются небольшие пегматитовые тела (до первых метров в поперечнике) кварц-калишпат-Li-сицирофиллитового состава, без явного контакта с нижележащими гранитами, но вероятно связанные с внедрением последних. В зоне штокшайдеров также присутствуют участки, выполненные автомагматическими брекчиями. Граниты на нижних уступах карьера часто имеют пятна осветления, альбитизированы, трещины в них от первых миллиметров до сантиметра часто выполнены флюоритом, встречаются зоны соссюритизации. Вероятно, апикальная часть высокодифференцированных гранитов при их кристаллизации была богата летучими компонентами, в связи с чем широко проявлены изменения в результате автометасоматических процессов. В светлых альбитизированных разностях валовое содержание U в породе падает до 1,7 ppm, в то время как в неальбитизированных разностях оно составляет 10,7. Валовые со-

вокомпоненты в системе вода–порода района разрабатываемого карьера ...

В качестве потенциально возможных твердых фаз были приняты: магнезит, кальцит, доломит, сидерит, $Fe(OH)_3$, гетит, тенорит, смитсонит, цинкит, брусит, гиббсит, уранинит, гуммит. Список компонентов водного раствора, рассматриваемый в модели, приведен в табл. 2.

держания U в кислых породах Салминского батолита – от 3 до 10 ppm [8].

Главный минерал-концентратор U и Th в породах района исследований – это циркон, но также здесь были обнаружены и другие U- и Th-содержащие минералы: флюорит, монацит и карбонаты РЗЭ. Содержания U во флюорите, паризите и монаците по данным LA-ICP-MS составили: 0,4, 294 и 281 ppm, соответственно.

Химический состав изучаемых вод и донных отложений

Все изученные воды являются пресными, нейтральными или слабощелочными, преимущественно гидрокарбонатными натриево-кальциевыми. В отдельных точках отмечены превышения предельно допустимой концентрации (ПДК) Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, V (табл. 3). Сравнение проводилось с нормативом для водных объектов рыбохозяйственного значения [26]. В воде, отобранной из пегматитового карьера и используемой в качестве точки сравнения, отмечается превышение только по Cu. Наибольшее превышение по вышеперечисленным химическим элементам наблюдается в водах, отобранных в непосредственной близости от разрабатываемого карьера бутового камня.

Графики, представленные на рис. 3, указывают на то, что при удалении от карьера бутового камня снижается величина минерализации и содержание макрокомпонентов, Sr, U, V, Mo, Zn, Cd. Содержание железа, наоборот, становится выше, что связано, по нашему мнению, с увеличением содержания органического вещества в воде.

Высокие по сравнению с другими пробами содержания Y, Ce и La отмечены в воде, сбрасываемой непосредственно из карьера (точка 1), и в р. Хепооя (точка 5). В донных отложениях максимальная концентрация Y, La, Ce также наблюдается в точке 1 (рис. 4).

Таблица 3. Химический состав природных вод района разрабатываемого карьера бутового камня (2019 г.)
Table 3. Chemical composition of the natural waters of the rubble stone quarry area (2019)

Компоненты и показатели Components and parameters	Единица измерения Unit	Номер точки пробоотбора/Sampling point number						
		1	2	3	4	5	6	7
pH	ед. pH/pH unit	8,46	7,12	7,22	7,44	8,56	6,43	7,73
Eh	мВ/mV	-120,4	0	-19,9	-40,4	-35,5	-68,5	-123
M/TDS	мг/л/mg/L	210	217	199	196	94	49	101
ПОК/PI	мгО/л/mgO/L	0,21	2,96	6,98	8,37	29,01	10,77	3,88
HCO ₃ ⁻	мг/л mg/L	110,04	120,78	112,24	111,02	53,07	20,13	53,25
Cl ⁻		19,88	15,27	18,46	17,75	9,98	9,98	8,45
SO ₄ ²⁻		24,42	23,39	16,7	16,19	5,14	4,23	13,62
Ca ²⁺		27,25	30,86	25,05	24,65	15,43	5,77	17,7
Mg ²⁺		7,05	5,59	7,29	6,8	1,17	0,46	3,73
Na ⁺		17,9	17,5	16,2	16,1	7,52	1,16	1,84
K ⁺		2,42	2,61	2,16	2	0,97	0,36	0,92
Fe		0,02	<0,01	0,06	0,08	0,6	0,39	0,06
Mn		25,88	10,69	0,88	1,89	7,85	19,55	1,3
Al	мкг/л μg/L	0,04	0,01	0,04	0,04	0,27	0,12	0,04
Cu		2,34	0,38	<0,1	1,56	0,49	0,27	1,63
Zn		12,45	6,78	0,48	3,5	1,46	0,33	1,58
Co		0,14	0,05	0,09	0,12	0,14	0,1	0,04
Ni		0,53	0,2	0,22	0,51	0,4	0,06	1,67
Cd		0,17	0,14	0,11	0,14	0,07	<0,01	0,02
Cs		0,07	0,13	0,1	0,1	0,07	0,02	0,03
Sr		0,12	0,13	0,12	0,12	0,06	0,01	0,03
Mo		32,41	36,88	33,17	29,84	12,22	0,07	0,21
V		1,32	1,03	0,95	0,93	0,67	0,35	0,16
U		90,37	49,74	14,21	12,34	3,28	0,08	4,94
Y		0,0118	0,0007	0,0002	0,0002	0,0014	0,0004	0,0002
La		0,00058	0,00003	0,00006	0,00008	0,00066	0,00037	0,00017
Ce		0,00044	0,00008	0,00011	0,00013	0,00127	0,00068	0,00024

Примечания: M – минерализация; ПОК – перманганатная окисляемость; жирным выделены содержания, превышающие ПДК для водных объектов рыбохозяйственного значения.

Notes: TDS – total dissolved solids; PI – potassium index; bold type indicates contents exceeding the maximum permissible level for water bodies of fishery significance.

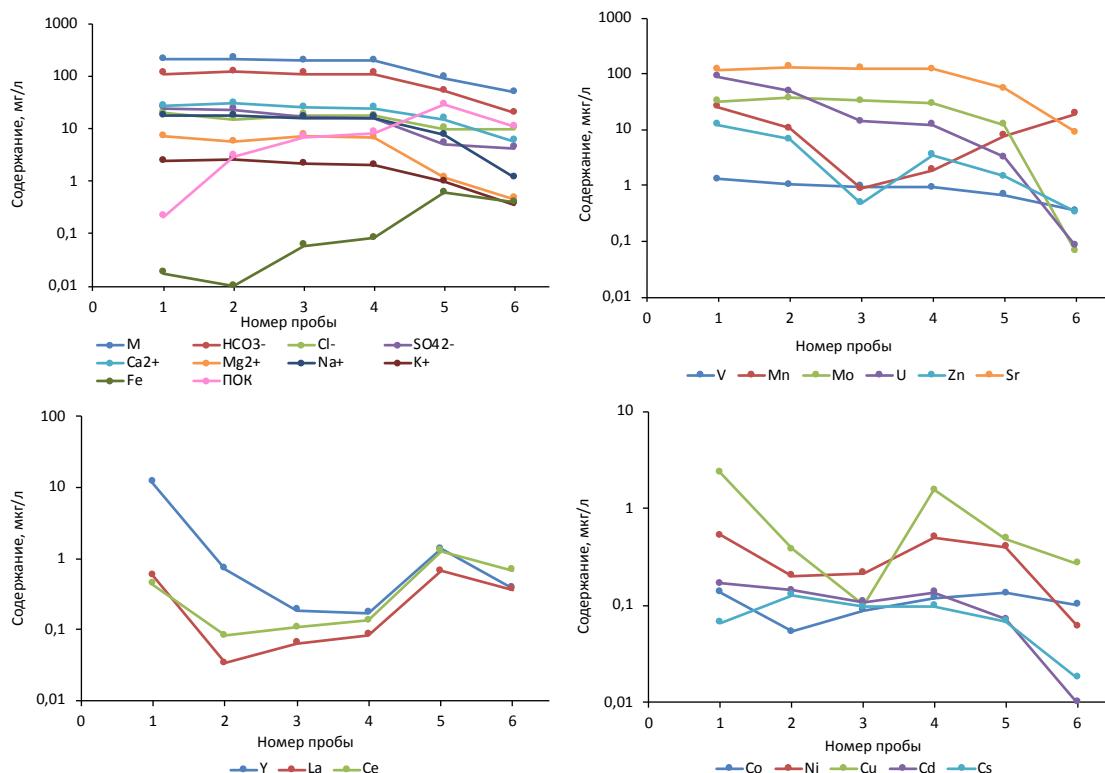


Рис. 3. Изменения химического состава воды в зависимости от удаленности от карьера. Условные обозначения:
 M – минерализация; ПОК – перманганатная окисляемость

Fig. 3. Changes in the chemical composition of the studied water depending on the distance from the quarry. Legend: M – total dissolved solids; ПОК – potassium index

В донных отложениях подобный пик содержания в точке 1 также характерен для Fe, Mn, Co, Cu, Zn и Cs (рис. 4). В то же время максимальное содержание U (831,36 мкг/г) наблюдается в истоке ручья (точка 2), куда происходит сброс воды из карьера бутового камня (рис. 4), далее по потоку его концентрация снижается, оставаясь достаточно высокой (178,86 мкг/г) лишь в точке 3 (тот же ручей, вниз по течению). Похожим поведением характеризуется Ca, пик содержания для которого также отмечается в точке 2 и далее снижается вниз по потоку вплоть до точки 6 (р. Уксуньоки), где наблюдается некоторое повышение его концентрации в донных отложениях.

Что касается содержания органического вещества, то его массовая доля достигает максимальных

значений (до 92,6 %) в пробе, отобранной в истоке ручья (точка 2), и ниже по течению в пределах заболоченной местности (точка 4). В водоеме – приемнике сброса из карьера бутового камня (точка 1), а также в донных отложениях р. Хепооя и Уксуньоки (точки 5, 6) его содержание минимально (рис. 4). Полученные данные хорошо согласуются с полевыми наблюдениями, описанными в соответствующем разделе. Со значением массовой доли органического вещества обратно коррелируют содержания ряда химических элементов: концентрации Na, K, Al, Fe, Mn, Co, Ni, Cs (рис. 4) уменьшаются в пробах с высоким содержанием органики и достигают максимальных значений в пробах с низким ее содержанием.

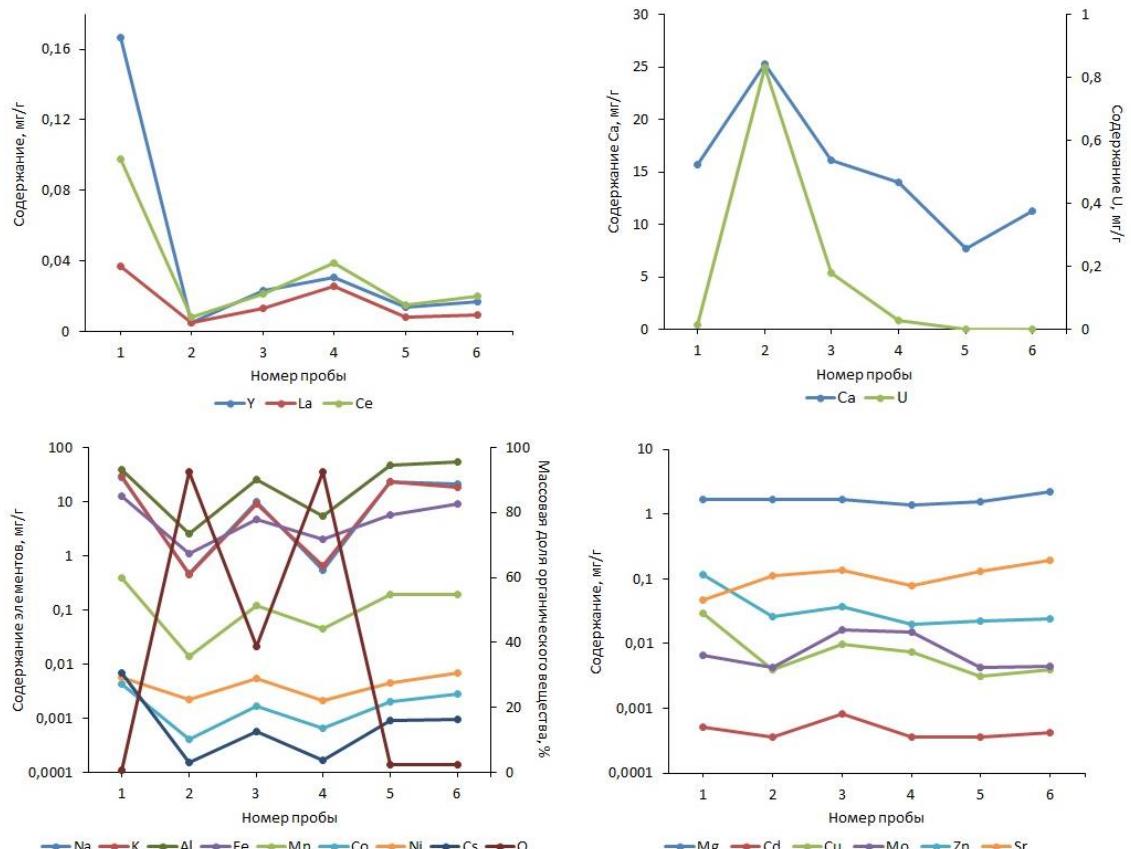


Рис. 4. Изменения химического состава донных отложений в зависимости от удаленности от карьера. Условные обозначения: О – массовая доля органического вещества

Fig. 4. Changes in the chemical composition of the bottom sediments depending on the distance from the quarry. Legend: O – weight percent of organic matter

Результаты термодинамических расчетов

Термодинамические расчеты насыщения изучаемых вод относительно заданных минералов показали следующие результаты. Гиббсит выпадает во всех пробах (табл. 4). Доломит и гетит осаждаются из воды, отобранной из водоема – приемника сбросов (точка 1), и в речных водах (точки 5 и 6). Вода пегматитового карьера (точка 7) насыщена относительно сидерита, но выпадает он в весьма незначительном количестве.

Вода, отобранная из водоема – приемника сбросов (точка 1), и связанного с ним ручья (точки 2, 3, 4), а также вода пегматитового карьера (точка 7) насыщена

на относительно уранинита, он выпадает в количестве от 0,0055 (проба 7) до 0,1 (проба 1) мг из 1 литра раствора. При этом в общем балансе урана эти массы осаждающихся минералов составляют 99,99 %. Выпадение урана из раствора косвенно подтверждается результатами химического анализа донных органоминеральных отложений. Максимальное содержание U (831,36 мкг/г) наблюдается в донных отложениях в истоке ручья, сформированного сбрасываемыми из карьера водами (точка 2), далее по потоку его концентрация снижается, оставаясь достаточно высокой (178,86 мкг/г) лишь в точке 3 (донные отложения тог

же ручья, вниз по течению). В донных отложениях пик содержания марганца, кобальта, цинка, меди и цезия, как уже отмечалось выше, наблюдается в 1 точке. Однако мы не зафиксировали осаждения ми-

нералов, содержащих вышеперечисленные элементы. Возможным механизмом накопления металлов в донных отложениях в данном случае является сорбция на глинистых частицах.

Таблица 4. Массы минералов, выпадающих из водных растворов (мг/л)

Table 4. Mass of minerals precipitated from the aqueous solutions (mg/L)

Минерал Mineral	Номер точки пробоотбора/Sampling point number						
	1	2	3	4	5	6	7
Гиббсит Gibbsite	0,12	0,029	0,12	0,12	0,78	0,78	0,12
Кальцит Calcite	0	0	0	0	1,10E-06	1,10E-06	0
Доломит Dolomite	8,7	0	0	0	0,72	0,72	0
Сидерит Siderite	0	0	0	0	0	0	1,10E-06
Гётит Goethite	0,016	0	0	0	3,60E-06	3,60E-06	0
Уранинит Uraninite	0,1	0,056	0,016	0,014	0	0	0,0055

Основные катионы находятся в изученных водах преимущественно в ионной форме. Доля Ca^{2+} составляет 96,64–99,55 мол. %, Mg^{2+} – 96,43–99,41 мол. %, Na^+ – 99,69–99,99 мол. %, K^+ – 99,59–99,97 мол. %. Другими формами нахождения для кальция являются CaHCO_3^- (до 1,53 мол. %), CaCO_3^0 (до 1,31 мол. %), CaSO_4^0 (до 1,70 мол. %). В формах нахождения магния кроме основной ионной можно отметить MgHCO_3^- (до 1,48 мол. %) и MgSO_4^0 (до 2,22 мол. %). Фульватные комплексы кальция и магния имеют подчиненное значение: MgFu^0 до 0,03 и CaFu^0 до 0,02 мол. %. Стронций, подобно основным катионам, находится преимущественно в ионной форме (97,31–99,84 мол. %). Значение гидрокарбонатного комплекса стронция невелико (до 2,17 мол. %). Доля сульфатных, фульватных и гуматных комплексов незначительна. Кроме основных катионов и стронция преимущественно в ионной форме находятся марганец, цинк, кадмий, никель, медь и кобальт (рис. 5). Другими формами нахождения вышеперечисленных металлов являются гидрокарбонатные и сульфатные. В воде истока ручья (точка 2) отмечена высокая, по сравнению с другими пробами, доля фульватного комплекса CuFu^0 (1,17 мол. %).

Железо образует устойчивый комплекс $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fu}^-$ (рис. 5), что препятствует выпадению гидроксида железа и способствует накоплению железа в водном растворе в высоких концентрациях. В точке 1 вода характеризуется низким содержанием органического вещества. Количество выпавшего здесь гетита по результатам расчета наибольшее (0,016 мг/л) по сравнению с другими точками опробования. По данным анализа донных отложений в этой точке также наблюдается пик содержания железа (12,5 мг/г). Ранее при исследовании другого объекта в Питкярантском рудном районе [27] термодинамическим расчетом форм нахождения металлов показано образование комплекса $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fu}^-$. Образование фульватных комплексов железа продемонстрировано термодинамическими расчетами на примере других регионов России [28]. Приведенные в [29] ряды активности ме-

таллов демонстрируют высокое сродство железа и гумусового вещества в озерах Европейской территории России и Западной Сибири.

Алюминий находится в растворе преимущественно в комплексе $\text{Al}(\text{OH})_3^0$. В воде р. Уксунйоки (точка 6), характеризующейся наименьшей величиной pH, высока доля комплекса $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ (более 40 мол. %). Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с выводами, полученными [30, 31]. Отсутствие комплексов алюминия с гумусовыми веществами объясняется присутствием в воде железа в значительных концентрациях, которое имеет сильное сродство с органическим веществом и связывает практически все количество заданной в баланс фульвокислоты. Влияние железа на процессы комплексообразования алюминия с гумусовыми веществами также затронуто в работе [31]. Очевидно, что в нашем случае конкуренцию алюминию за связывание с растворенным органическим веществом составляют редкоземельные элементы (РЗЭ), поведение которых будет рассмотрено ниже.

Основными формами нахождения урана в природных водах исследуемого района являются UO_2^0 и карбонатные комплексы уранила (рис. 5). При более восстановительных условиях (Eh ниже -60 мВ) практически весь уран находится в форме UO_2^0 (точки 1, 6, 7). При повышении величины Eh доминирует U(VI) (точки 2, 3, 5). В воде ручья, отобранный в пределах заболоченной территории (точка 4), доля UO_2^0 велика, однако доля карбонатных комплексов также значительна (более 40 мол. %). Заметно отличается распределение форм урана в воде р. Уксунйоки (точка 6). Здесь практически отсутствуют карбонатные комплексы уранила из-за низкого содержания гидрокарбонат-иона (20,13 мг/л). Содержание гидроксо-форм уранила во всех точках незначительно: UO_2OH^+ (до 0,03 мол. %) и $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ (до 0,21 мол. %). U(V) существует в воде в форме UO_2^+ до 0,02 мол. %. Роль фульватных и гуматных комплексов уранила ничтожно мала (до 2×10^{-7} мол. %).

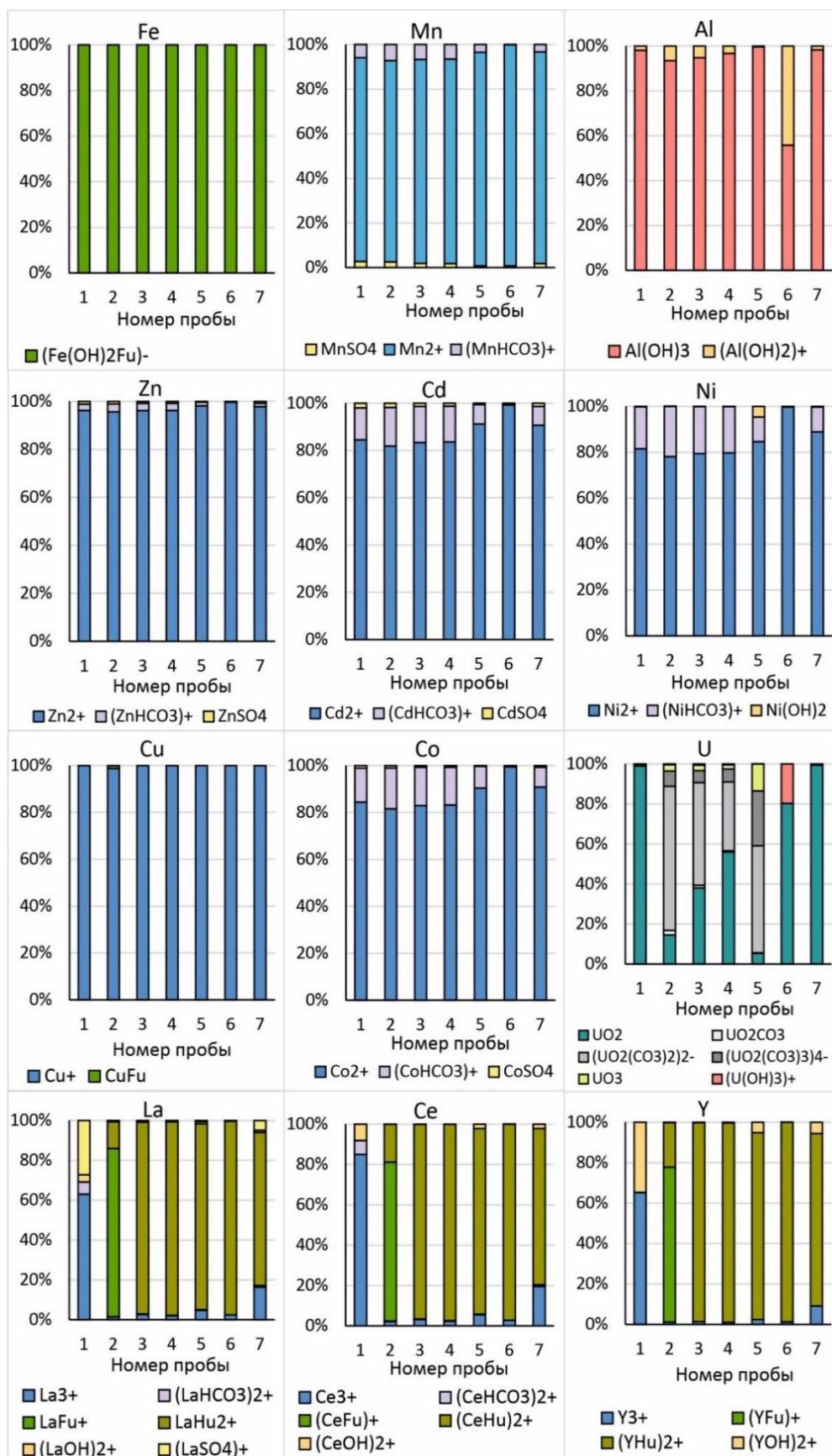


Рис. 5. Основные формы нахождения металлов в природных водах исследуемого района

Fig. 5. Metal speciation in natural water of the study area

Что касается миграции РЗЭ, то в воде точки 1 при низком содержании органического вещества рассмотренные нами лантан, церий и иттрий находятся в ионной и гидроксоформах (рис. 5). Для лантана существенную роль в этой точке также играет комплекс с сульфат-ионом, небольшое количество которого также фиксируется в точке 7. Сродство La с сульфат-ионом ранее было показано в работе [32] для ряда рек Дальнего Востока России, однако причина преобладания сульфатных комплексов над карбонатными, которые считаются более распространенными при комплексообразовании РЗЭ в нейтральных и щелочных водах, в работе не обсуждается. Вероятно, здесь играет роль низкое значение отношения $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ в воде и повышенная концентрация урана, который имеет высокую степень сродства с карбонат- и гидрокарбонат-ионами. Термодинамические расчеты показали также высокую степень сродства лантана, церия и иттрия с органическим веществом, что соответствует выводам, сделанным в работах [33, 34]. Как и в случае с неорганическими лигандами, при образовании органоминеральных комплексов также следует учитывать конкурентное комплексообразование [34]. Так, в воде, отобранный в истоке ручья (точка 2), при низком содержании железа и высоком содержании фульвокислоты железо не связывает всю фульвокислоту и она образует комплексы с лантаном, церием, иттрием, а также с медью. Однако с удалением от карьера в воде повышается концентрация железа, и оно связывает практически всю фульвокислоту в комплекс $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fu}^-$. При этом гуминовая кислота с железом не связывается, и в точках 3–6 преобладающими формами для лантана, церия и иттрия становится именно гуматные комплексы.

Заключение

Среди геохимических процессов формирования химического состава природных вод района исследо-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ваний наиболее важными являются процессы комплексообразования и осаждения минералов, а также окислительно-восстановительные реакции. Поведение урана в изучаемых водах в первую очередь зависит от окислительно-восстановительных условий. Также важным фактором миграции урана является присутствие в воде карбонат-иона, с которым уранил образует устойчивые комплексы. Роль органического вещества в изученных водах высока для процесса накопления железа в воде за счет образования устойчивого гидроксо-фульватного комплекса железа. В пробах с низким содержанием органического вещества железо выпадает в виде гетита. Важна роль органического вещества и при миграции РЗЭ, которые склонны связываться с гуминовой кислотой. Также на примере РЗЭ (образование комплекса LaSO_4^+ , распределение органоминеральных комплексов РЗЭ) очевидна важность учета конкурентного комплексообразования при изучении форм нахождения элементов, когда соотношение одних компонентов водного раствора существенно влияет на перераспределение форм миграции других. Можно предположить, что немаловажную роль в выводе металлов из водного раствора играет процесс сорбции на глинистых частицах. В будущем планируется изучить роль сорбции в формировании состава вод данного района.

Проведенная работа позволяет сделать заключение о том, что эксплуатация карьера бутового камня вносит вклад в перераспределение химических элементов в изучаемом районе. Учитывая длительность эксплуатации карьера и высокие концентрации ряда элементов в донных отложениях водных объектов, сформированных в результате сброса воды из карьера, это влияние может быть достаточно существенным.

Авторы благодарят Марии Олеговну Аносову и Андрея Юрьевича Бычкова за помощь в осуществлении аналитических работ.

1. Dutova E.M. Geochemistry of fresh groundwater in the Altai-Sayan folded area and adjacent areas of the West Siberian plate // Applied Geochemistry. – 2020. – V. 120. – 104673.
2. Rare earth elements in a historical mining district (south-west Spain): Hydrogeochemical behaviour and seasonal variability Raúl Moreno / R.M. Gonzalez, C.R. Canovas, M. Olías, F. Macias // Chemosphere. – 2020. – V. 253. – 126742.
3. Origin and geochemistry of arsenic in surface and groundwaters of Los Pozuelos basin, Puna region, Central Andes, Argentina / J. Murray, D.K. Nordstrom, B. Dold, M.R. Orué, A. Kirschbaum // Science of the Total Environment. – 2019. – V. 697. – 134085.
4. Ларин А.М. Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. – СПб.: Наука, 2011. – 402 с.
5. Борисов И. История горного дела Северного Приладожья (XVII в. – 1939 г.). – Сортавала: Сортавальский полиграф, 2009. – 41 с.
6. Объемная модель Салминского массива гранитов рапакиви и закономерности размещения оруденения / А.А. Духовский, Н.А. Артамонова, Э.И. Иванова, И.О. Никифоров // Отечественная геология – 1994. – № 4. – С. 24–32.
7. Конышев А.А., Чевычелов В.Ю., Шаповалов В.Ю. Два типа высокодифференцированных топазсодержащих гранитов Салминского батолита, южная Карелия // Геохимия. – 2020. – № 1. – С. 14–30.
8. Larin A., Beljaev A., Stepanov K. Geological setting of the Salmi batholith // Salmi batholith and Pitkaranta ore field in Soviet Karelia / Eds. I. Haapala, O.T. Ramo, P.T. Salonsaari. Guide 33. – Finland: University of Helsinki, 1991. – P. 6–7.
9. Amelin Yu.V., Larin A.M., Tucker R.D. Chronology of multiphase emplacement of the Salmi rapakivi granite-anorthosite complex, Baltic Shield: implications for magmatic evolution // Contribution to Mineralogy and Petrology. – 1997. – V. 127. – № 4. – P. 353–368.
10. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / С.Р. Крайнов, Ю.В. Шваров, Д.В. Гричук, Е.В. Добровольский, Г.А. Соломин, М.В. Борисов, Б.Н. Рыженко, Л.И. Матвеева, В.И. Лялько, В.М. Швец. – М.: Недра, 1988. – 254 с.
11. Букаты М.Б. Рекламно-техническое описание программного комплекса HydroGeo. Номер гос. регистрации алгоритмов и программ во Всероссийском научно-техническом информационном центре (ВНТИЦ) № 50200500605. – М.: ВНТИЦ, 2005. – 7 с.
12. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов / Г.М. Варшал, И.Я. Кощеева, И.С. Сироткина, Т.К. Велоханова, Л.Н. Инциквили, Н.С. Замокина // Геохимия. – 1979. – № 4. – С. 598–607.
13. Липатникова О.А., Гричук Д.В. Термодинамическое моделирование форм нахождения тяжелых металлов в донных отложениях на примере Иваньковского водохранилища // Вестник

- Московского Университета Сер. 4. Геология. – 2011. – № 2. – С. 5–59.
14. Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley S.P. The complexation of metals with humic materials in natural waters // Estuarine and Coastal Marine Science. – 1978. – V. 6. – P. 387–408.
15. Процессы миграции и формы нахождения химических элементов в поровых водах донных отложений в Иваньковском водохранилище / В.В. Красинцева, Д.В. Гричук, Г.И. Романова, А.И. Кадукин // Геохимия. – 1982. – № 9. – С. 1342–1354.
16. Об ассоциации фульвокислот в водных растворах / Г.М. Варшал, И.С. Инцкирвели, И.С. Сироткина, И.В. Колсов, И.Я. Кощева // Геохимия. – 1975. – № 10. – С. 1581–1585.
17. Impact of competitive Fe(III) ion on the complexation of humic acid and toxic metal ions / Y. Yamamoto, F. Kita, N. Isono, S. Imai // The Japan Society for Analytical Chemistry. – 2017. – V. 66. – № 12. – P. 875–883.
18. Elkins K.M., Nelson J. Fluorescence and FT-IR spectroscopic studies of Suwannee river fulvic acid complexation with aluminium, terbium and calcium // Journal of Inorganic Biochemistry. – 2001. – V. 87. – P. 81–96.
19. Изучение химических форм элементов в поверхностных водах / Г.М. Варшал, Т.К. Велоханова, И.Я. Кощева, В.А. Дорофеева, Н.С. Баучидзе, О.Г. Касимова, Г.А. Махадзе // Журнал аналитической химии. – 1983. – № 38. – С. 1590–1600.
20. Guy R.D., Charabarti C.L. Studies of metal- organic interactions in model systems pertaining to natural water // Canadian Journal of Chemistry. – 1976. – V. 54. – № 16. – P. 2600–2611.
21. Stevenson F.J. Stability constants of Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ complexes with humic acids // Soil Science Society of America Journal. – 1976. – V. 40. – № 5. – P. 665–672.
22. Комплексообразование благородных металлов с фульвокислотами природных вод и геохимическая роль этих процессов / Г.М. Варшал, Т.К. Велоханова, И.Я. Кощева, И.В. Кубракова, Н.Н. Баранова // Аналитическая химия редких элементов. – М.: Наука, 1988. – С. 112–146.
23. Complexation thermodynamics of Sr (II) and humic acid / M. Samadfam, Y. Niitsu, S. Sato, H. Ohashi // Radiochimica Acta. – 1996. – V. 73. – P. 211–216.
24. Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids / J.J. Lenhart, S.E. Cabaniss, P. MacCarthy, B.D. Honeyman // Radiochimica Acta. – 2000. – V. 88. – P. 345–353.
25. Sonke J.E., Salters V.J.M. Lanthanide-humic substances complexation. I Experimental evidence for a lanthanide contraction effect // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2006. – V. 70. – P. 1495–1506.
26. Приказ от 13 декабря 2016 года N 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (с изменениями от 12 октября 2018 года).
27. Формы миграции тяжелых металлов и химический состав поверхностных вод в районе шахты «Мышьяковая» (Питкярантский рудный район, южная Карелия) / А.А. Конышев, Е.С. Сидкина, Е.В. Черкасова, М.В. Мироненко, А.Г. Гридавцов, А.В. Жилкина, И.А. Бугаев // Геохимия. – 2020. – № 9. – С. 930–936.
28. Озеро Эбейты, Россия: химико-органический и минеральный состав воды и донных отложений / М.Н. Колпакова, О.Л. Гаськова, О.С. Наймушина, С.К. Кривоногов // Известия Томского политехнического университета. Инженеринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 1. – С. 111–123.
29. Дину М.И. Геохимические особенности распределения элементов по формам существования в озерах Европейской территории России и Западной Сибири // Геохимия. – 2018. – № 10. – С. 988–997.
30. Lee Y.H. Aluminium speciation in different water types // Ecological Bulletins. – 1985. – V. 37. – P. 109–119.
31. Courtign E., Vandecasteele C., Dams R. Speciation of aluminium in surface water // Science of the Total Environment. – 1990. – V. 90. – P. 191–202.
32. Харитонова Н.А., Вах Е.А. Редкоземельные элементы в поверхностных водах Амурской области. Особенности накопления и фракционирования // Вестник Томского государственного университета. – 2015. – Т. 396. – С. 232–244.
33. Distribution, speciation, and bioavailability of lanthanides in the Rhine-Meuse Estuary, the Netherlands / C.T.A. Moermond, J. Tijink, A.P. van Wezel, A.A. Koelmans // Environmental Toxicology and Chemistry. – 2001. – V. 20. – № 9. – P. 1916–1926.
34. Tang J., Johannesson K.H. Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: Assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2003. – V. 67. – № 13. – P. 2321–2339.

Поступила 31.08.2020 г.

Информация об авторах

Конышев А.А., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Сидкина Е.С., кандидат геолого-минералогических наук, руководитель лаборатории моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Солдатова Е.А., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Догадкин Д.Н., кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории методов исследования веществ и материалов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Громяк И.Н., научный сотрудник лаборатории методов исследования веществ и материалов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

UDC 550.461

FEATURES OF CHEMICAL ELEMENT BEHAVIOR IN THE WATER–ROCK SYSTEM OF THE RUBBLE STONE QUARRY IN PITKÄRANTA DISTRICT (KARELIA)

Artem A. Konyshov¹,
icelopa@gmail.com

Evgeniya S. Sidkina¹,
sidkinaes@yandex.ru

Evgeniya A. Soldatova¹,
2a61@mail.ru

Denis N. Dogadkin¹,
denisnd@mail.ru

Irina N. Gromyak¹,
gnom.motl@bk.ru

¹ Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS,
19, Kosygin street, Moscow, 119991, Russia.

The relevance. The study of the chemical element distribution in the water–rock system in areas of active development of mineral deposits is relevant because of the potential impact of these processes on environmental conditions. It changes the geochemical conditions of the natural environment. It is particularly important for the area under study, which is a part of the catchment of the largest natural fresh water reservoir in Europe – Lake Ladoga.

The research aimed to study the aqueous removal of chemical elements from granitoid rocks opened-up by the quarry and the behavior of these elements in natural waters and bottom sediments of the region.

The study objects are the natural waters and bottom sediments of the rubble stone quarry area (Pitkärantä ore district, Karelia). The authors traced the changes in the chemical composition of natural waters and associated bottom sediments as the water moves from its discharge from the quarry to inflow into the river network.

Methods. The analysis of the chemical composition of natural waters and bottom sediments was carried out by standard methods: potentiometry, titrimetry, ICP-AES, ICP-MS. The study of the mineral composition of the quarry rocks was carried out using LA-ICP-MS. The chemical composition of the rocks was studied by XRF, ICP-MS, and ICP-AES. Thermodynamic modeling of metal speciation in natural waters and secondary mineral precipitation was conducted by the HydroGeo software package. The model was verified based on the analysis of the chemical composition of bottom sediments.

Results. In the studied water bodies, an excess of the maximum permissible concentration of Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, V at some points was found. The value of total dissolved solids and the content of the main components and Sr, U, V, Mo, Zn, Cd decrease with the increase of distance from the rubble stone quarry. The concentration of Fe increases due to the growth in the content of organic matter in the water. In bottom sediments, the maximum concentrations of many elements (Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Cs, Ce, La, Y) is detected at the point of water discharge from the quarry. The maximum U content is observed slightly downstream from the mentioned point. It is consistent with the data on the composition of bottom sediments and modeling data, which indicate the possibility of uraninite precipitation from an aqueous solution in the point of water discharge from the quarry and the stream source originating in the discharge point. The role of organic matter is essential for Fe accumulation in water due to the formation of a stable hydroxo-fulvate complex of Fe and rare earth elements due to the formation of complexes with humic acids. Analysis of the metal distribution and speciation and secondary mineral precipitation allowed us to conclude that the exploitation of the rubble stone quarry affects the redistribution of chemical elements in the study area significantly.

Key words:

Water–rock system, leaching, metal speciation, mineral precipitation, fulvic acids, humic acids, dissolved organic matter, thermodynamic calculation, uranium, complexation.

The authors appreciate Mariya O. Anosova and Andrey Yu. Bychkov for their help with chemical and mineralogical analysis.

REFERENCES

1. Dutova E.M. Geochemistry of fresh groundwater in the Altai–Sayan folded area and adjacent areas of the West Siberian plate. *Applied Geochemistry*, 2020, vol. 120, 104673.
2. Gonzalez R.M., Canovas C.R., Olías M., Macías F. Rare earth elements in a historical mining district (south-west Spain): Hydrogeochemical behaviour and seasonal variability Raúl Moreno *Chemosphere*, 2020, vol. 253, 126742.
3. Murray J., Nordstrom D.K., Dold B., Orué M. R., Kirschbaum A. Origin and geochemistry of arsenic in surface and groundwaters of Los Pozuelos basin, Puna region, Central Andes, Argentina *Science of the Total Environment*, 2019, vol. 697, 134085.
4. Larin A.M. *Granity rapakivi i asotsiiruyushchie porody* [Rapakivi granites and associated rocks]. Saint-Petersburg, Nauka Publ., 2011. 402 p.
5. Borisov I. *Istoriya gornogo dela Severnogo Priladozhya (XVII v. – 1939 g.)* [The history of mining in the Northern Ladoga area (XVII – 1939)]. Sortavala, Sortaval'skiy poligraf, 2009. 41 p.
6. Duhovsky A.A., Artamonova N.A., Ivanova E.I., Nikiforov I.O. Obyemnaya model Salaminskogo massiva granitov rapakivi i zakonomernosti razmeshcheniya orudieniya [Three-dimensional model of the Salminsky massif of rapakivi granites and patterns of mineralization distribution]. *Otechesvennaya geologiya*, 1994, no. 4, pp. 24–32.

7. Konyshov A.A., Chevychelov V.Yu., Shapovalov Yu.B. Two types of highly differentiated topaz-bearing granites of the Salmi Batholith, Southern Karelia. *Geochemistry International*, 2020, vol. 58, no. 1, pp. 11–26.
8. Larin A., Beljaev A., Stepanov K. Geological setting of the Salmi batholith. *Salmi batholith and Pitkäranta ore field in Soviet Karelia*. Eds. I. Haapala, O.T. Ramo, P.T. Salonsaari. Guide 33. Finland, University of Helsinki publ., 1991. pp. 6–7.
9. Amelin Yu.V., Larin A.M., Tucker R.D. Chronology of multiphase emplacement of the Salmi rapakivi graniteorthositic complex, Baltic Shield: implications for magmatic evolution. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 1997, vol. 127, no. 4, pp. 353–368.
10. Kraynov S.R., Shvarov Yu.V., Grichuk D.V., Dobrovolsky E.V., Solomin G.A., Borisov M.V., Ryzhenko B.N., Matveeva L.I., Lyalko V.I., Shvets V.M. *Metody geokhimicheskogo modelirovaniya i prognozirovaniya v gidrogeologii* [Geochemical modeling and forecasting methods in hydrogeology]. Moscow, Nedra Publ., 1988, 254 p.
11. Bukaty M.B. *Reklamno-tehnicheskoe opisanie programmного комплекса HydroGeo. Nomer gos. registratsii algoritmov i programm vo Vserossiyskom nauchno-tehnicheskem informatsionnom tsentre (VNTIZ) № 50200500605* [Advertising and technical description of the HydroGeo software package. State number registration of algorithms and programs in the All-Russian Scientific and Technical Information Center (VNTIZ) no. 50200500605]. Moscow, VNTIZ Publ., 2005. 7 p.
12. Varshal G.M., Kosheeva I.Ya., Sirotnikina I.S., Velyuhanova T.K., Inzirkirveli L.N., Zamokina N.S. Izuchenie organicheskikh veshchestv poverkhnostnykh vod i ikh vzaimodeystvie s ionami metallov research of organic matters in surface waters and their interaction with metal ions]. *Geokhimiya*, 1979, no. 4, pp. 598–607.
13. Lipatnikova O.A., Grichuk D.V. Thermodynamic modeling of migration forms of heavy metals in bottom sediments on the example of Ivan'kovskoye reservoir. *Moscow University Geology Bulletin*, 2011, no. 2, pp. 5–59. In Rus.
14. Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley S.P. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 1978, vol. 6, pp. 387–408.
15. Krasinzeva V.V., Grichuk D.V., Romanova G.I., Kadukin A.I. Protsessy migrantsii i formy nakhozhdeniya khimicheskikh elementov v porovykh vodakh donnykh otlozhennyi v Ivankovskom vodokhranilishche [Migration and occurrence forms of chemical elements in pore waters of bottom sediments in Ivankovskoe reservoir]. *Geokhimiya*, 1982, no. 9, pp. 1342–1354.
16. Varshal G.M., Inzirkirveli I.S., Sirotnikina I.S., Kolosov I.V., Kosheeva I.Ya. Ob assotsiatsiyakh fulvokislot v vodnykh rasvorakh [About association of fulvic acids in water solutions]. *Geokhimiya*, 1975, no. 10, pp. 1581–1585.
17. Yamamoto Y., Kita F., Isono N., Imai S. Impact of competitive Fe(III) ion on the complexation of humic acid and toxic metal ions. *The Japan Society for Analytical Chemistry*, 2017, vol. 66, no. 12, pp. 875–883.
18. Elkins K.M., Nelson J. Fluorescence and FT-IR spectroscopic studies of Suwannee river fulvic acid complexation with aluminum, terbium and calcium. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2001, vol. 87, pp. 81–96.
19. Varshal G.M., Velyukanova T.K., Kosheeva I.Ya., Dorofeeva V.A., Bauchidze N.S., Kasimova O.G., Makharadze G.A. Izuchenie khimicheskikh form elementov v poverkhnostnykh vodakh [research of chemical forms of elements in surface waters]. *Journal of Analytical Chemistry*, 1983, no. 38, pp. 1590–1600.
20. Guy R.D., Charabarti C.L. Studies of metal-organic interactions in model systems pertaining to natural waters. *Canadian Journal of Chemistry*, 1976, vol. 54, no. 16, pp. 2600–2611.
21. Stevenson F.J. Stability constants of Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ complexes with humic acids. *Soil Science Society of America Journal*, 1976, vol. 40, no. 5, pp. 665–672.
22. Varshal G.M., Velyukanova T.K., Kosheeva I.Ya., Kubrakova I.V., Baranova N.N. Kompleksobrazovanie blagorodnykh metallov s fulvokislotami prirodnymi vod i geokhimicheskaya rol etikh protsessov [Complexation of noble metals with fulvic acids of natural waters and geochemical role of these processes]. *Analiticheskaya khimiya redkikh elementov* [Analytical chemistry of rare elements]. Moscow, Nauka Publ., 1988. pp. 112–146.
23. Samadfam M., Niitsu Y., Sato S., Ohashi H. Complexation thermodynamics of Sr (II) and humic acid. *Radiochimica Acta*, 1996, vol. 73, pp. 211–216.
24. Lenhart J.J., Cabaniss S.E., MacCarthy P., Honeyman B.D. Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids. *Radiochimica Acta*, 2000, vol. 88, pp. 345–353.
25. Sonke J.E., Salters V.J.M. Lanthanide-humic substances complexation. I Experimental evidence for a lanthanide contraction effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, vol. 70, pp. 1495–1506.
26. Prikaz ot 13 dekabrya 2016 goda N 552 «Ob utverzhdenii normativov kachestva vody vodnykh obyektor rybokhozyaistvennogo znacheniya, v tom chisle normativov predelno dopustimykh kontsentratsiy vrednykh veshchestv v vodakh vodnykh obyektor rybokhozyaistvennogo znacheniya» (s izmeneniyami ot 12 oktyabrya 2018 goda) [Order of December 13, 2016 N 552 «On approval of water quality standards for fishery water bodies, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of fishery water bodies» (as amended on October 12, 2018)].
27. Konyshov A.A., Sidkina E.S., Cherkasova E.V., Mironenko M.V., Gridasov A.G., Zhilkina A.V., Bugaev I.A. Migration forms of heavy metals and chemical composition of surface waters in the «Arsenic» shaft area (Pitkäranta Ore District, South Karelia). *Geochemistry International*, 2020, vol. 58, no. 9, pp. 1068–1074.
28. Kolpakova M.N., Gaskova O.L., Naymushina O.S., Krivonogov S.K. Ebety lake, Russia: chemical-organic and mineral composition of water and bottom sediments. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 1, pp. 111–123. In Rus.
29. Dinu M.I. Geochemical specifics of the distribution of elements between their forms in lakes in the European part of Russia and Western Siberia. *Geochemistry International*, 2018, vol. 56, pp. 1036–1045.
30. Lee Y.H. Aluminium speciation in different water types. *Ecological Bulletins*, 1985, vol. 37, pp. 109–119.
31. Courtign E., Vandecasteele C., Dams R. Speciation of aluminium in surface water. *Science of the Total Environment*, 1990, vol. 90, pp. 191–202.
32. Kharitonova N.A., Vah E.A. Rare earth elements in surface waters of Priamurye. Features of accumulation and fractionation. *Bulletin of Tomsk State Universiteta*, 2015, vol. 396, pp. 232–244. In Rus.
33. Moermond C.T.A., Tijink J., Van Wezel A.P., Koelmans A.A. Distribution, speciation, and bioavailability of lanthanides in the Rhine-Meuse Estuary, the Netherlands. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, vol. 20, no. 9, pp. 1916–1926.
34. Tang J., Johannesson K.H. Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: Assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, vol. 67, no. 13, pp. 2321–2339.

Received: 31 August 2020.

Information about the authors

- Artem A. Konyshov**, Cand. Sc., researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS.
Evgeniya S. Sidkina, Cand. Sc., laboratory head, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS.
Evgeniya A. Soldatova, Cand. Sc., senior researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS.
Denis N. Dogadkin, Cand. Sc., researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS.
Irina N. Gromyak, researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS.

УДК 550.3

УЧЁТ ВЛИЯНИЯ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ НА АДАПТАЦИЮ МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ТЕРРИГЕННЫМ ТИПОМ КОЛЛЕКТОРА

Коровин Михаил Олегович,
korovinmo@hw.tpu.ru

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

Актуальность исследования состоит в необходимости создания алгоритма расчёта проницаемости в трёхмерном пространстве по геолого-геофизическим данным. На данном этапе существует возможность учёта влияния анизотропии проницаемости в горизонтальной плоскости. Вертикальная проницаемость, как правило, задаётся соотношением проницаемости в горизонтальной плоскости и понижающим или повышающим коэффициентом.

Фактически в таком случае не учитывается пространственное изменение вертикальной составляющей проницаемости по разрезу, что обусловлено незначительным количеством исследований вертикальной проницаемости и соответственно отсутствием уравнений для расчёта этого очень важного параметра. Это глобальная проблема недостатка исходной информации при исследованиях фактического кернового материала, который является основой для изучения анизотропных характеристик горных пород. Проницаемость, в свою очередь, является важнейшей характеристикой пласта и влияет на возможности добычи углеводородов из пластов коллекторов.

В цели данной работы входило создание зависимости вертикальной проницаемости от пористости, распределение проницаемости в геологической и гидродинамической модели, проверка качества адаптации данных добычи и закачки.

Объектом исследования является месторождение с терригенным типом коллектора. На данном месторождении уже были проведены расчёты анизотропии горизонтальной проницаемости, а в рамках данного исследования проведены расчёты вертикальной проницаемости и учтено её влияние на адаптацию месторождения. Особенностью данного месторождения является изменчивость направления улучшенных зон проницаемости, а также наличие лабораторных керновых исследований вертикальной проницаемости коллекторов. Такие исследования позволяют определить вертикальную проницаемость горных пород и рассчитать распределение по вертикали разреза. Исследуемые пластины представлены верхнеюрскими отложениями с неоднородным распределением фильтрационных и ёмкостных свойств.

Методы: построение зависимости вертикальной проницаемости от пористости по керновым исследованиям, внедрение в геологическую и гидродинамическую модели вертикальной составляющей проницаемости, расчёт адаптации фактических данных добычи после учёта вертикальной составляющей проницаемости.

В результате исследования была уточнена петрофизическая модель исследуемого месторождения, что отразилось в более точном распределении петрофизических свойств в геологической модели. Таким образом, становится возможным учитывать реальные особенности геологического строения, так как в трёхмерном пространстве необходимо использовать все три компоненты вектора проницаемости. Одним из главных моментов является создание модели, максимально точно описывающей распределение свойств и отражающей реальные характеристики добычи. Только в этом случае можно проводить наиболее точный прогноз и планировать применение методов увеличения нефтеотдачи. Огромное количество накопленных данных позволяет создавать корреляции между различными петрофизическими параметрами. Необходимо дополнять и нарабатывать объём информации, который в ближайшем будущем может служить базой данных для месторождений-аналогов, у которых отсутствуют данные для создания собственных подобных зависимостей.

Ключевые слова:

Анизотропия проницаемости, масштаб анизотропии, вертикальная анизотропия, гидродинамическое моделирование, петрофизические расчёты.

Введение

Проблематика текущего состояния разработки заключается в следующем: огромный массив информации уже невозможно держать только в представлении одного или нескольких специалистов, изучающих конкретное месторождение. При количестве скважин, измеряющихся десятками, уже становится сложно ориентироваться во всё увеличивающихся объёмах геолого-геофизической информации. Если брать во внимание месторождения с количеством скважин около 1000 или 10000, то здесь без специализированного программного обеспечения не обойтись. Возможности современного программного обеспечения позволяют не только хранить, но и обрабатывать большие объёмы информации. Дополнительным и очень важным фактором является возможность проводить стандартные расчёты для большого количе-

ства скважин, а также реализовывать нестандартные расчёты, требующие выполнения сложных математических операций и последовательности действий.

В настоящее время это применимо в качестве детального учёта фильтрации углеводородов. Проницаемость вычисляется стандартным способом через зависимость проницаемости от пористости по керну. На выходе получается величина проницаемости, которую в дальнейшем распространяют в геологической модели для прогноза добычи нефти. Эта величина проницаемости является усреднённым результатирующим вектором проницаемости в каждой точке расчёта. Конечно, отдельной проблемой является не только то, что результатирующие вычисления характеризуют лишь усреднённое значение проницаемости, но и односторонность вектора в конкретном направлении, в частности, по оси X. Отдельно хоте-

лось бы отметить недостаточность данных для проведения соответствующих расчётов. Поэтому такие расчёты и исследования в данном направлении обладают ещё и дополнительной ценностью – полученные уравнения можно использовать на других месторождениях для повышения точности расчётов и распространения фильтрационных свойств. Получается, что выведенные уравнения можно будет использовать в качестве опорных для расчётов свойств на других месторождениях со схожей обстановкой осадконакопления и качеством коллектора, а месторождение можно будет использовать в качестве месторождения-аналога. Набор статистики и формирование базы уравнений – очень важная вещь с позиции проведения расчётов на месторождениях с некачественными лабораторными исследованиями керна или вовсе без таковых.

Предпосылки изучения фильтрационной анизотропии коллекторов

Феномен наличия различных направлений фильтрации флюидов изучается довольно давно [1–16], и исследователи смогли приблизиться к детальному описанию этого феномена – анизотропии проницаемости. Настоящая работа посвящена методике учёта вертикальной компоненты проницаемости. Первым подходом, который планируется предпринять, является создание базовых петрофизических зависимостей с параметром вертикальной проницаемости в качестве оси ординат.

Также немаловажным фактором, как и при проведении исследований горизонтальной проницаемости, является необходимость предварительной ориентировки образцов керна. В этом случае удаётся вычислить не только скалярную компоненту вектора проницаемости, но и определить направление этого вектора.

Дополнительный интерес вызывают работы [2, 3]. Они посвящены изучению околоскважинного пространства и проведению записи изменения физических полей специализированными зондами компании Schlumberger. Эти количественные характеристики интересны ещё и тем, что авторы также затрагивают вопрос определения и оценки анизотропии проницаемости. После проведения интерпретации результатов авторы приходят к интересной мысли, что режим течения в анизотропных средах не является сферическим, как это обычно предполагается при проведении стандартных расчётов. В своей работе авторы не учитывают горизонтальную анизотропию проницаемости, но проводят важные расчёты и делают вывод о том, что в тех пластах, где вертикальная анизотропия наиболее выражена, сила потока флюидов будет находиться под большим влиянием горизонтальной компоненты проницаемости.

Необходимо отметить, что подобные исследования являются серьёзным шагом вперёд при определении свойств пласта при проведении гидродинамических испытаний этого пласта. Это позволяет уже на ранней стадии оценить первичное направление проницаемости и охарактеризовать направление изменения свойств пластов. Но также необходимо помнить,

что регистрация этих параметров проводится не в каждой скважине и не всегда имеется возможность сразу оценить явление и направление анизотропии вертикальной проницаемости. Логика применения этих вычислений: после бурения скважины с отбором керна керн передаётся в лабораторию в том числе и для расчёта вертикальной проницаемости. В это же время проводятся замеры и расчёты по методике, предложенной авторами работ [2, 3], делаются предварительные выводы о величине и направлении анизотропии вертикальной проницаемости. В дальнейшем, после получения фильтрационно-ёмкостных свойств керна, проводятся лабораторные анализы на керне, а также учёт горизонтальной проницаемости. Следующий шаг – корректировка или подтверждение расчётов по методике авторов [2, 3], которое можно использовать в качестве дополнительного обоснования проведённых расчётов.

В текущих работах по учёту проницаемости и распространения петрофизических свойств коллекторов во внимание принимается горизонтальная проницаемость и коэффициент, позволяющий вычислить вертикальную составляющую проницаемости [4–11]. Во многом это обусловлено отсутствием данных вертикальной проницаемости по керновому материалу. Соответственно, затруднительно сравнить вычисленную вертикальную проницаемость с лабораторными исследованиями керна и распределить расчётные величины проницаемости по вертикали разреза.

Таким образом, проницаемость достаточно достоверно распределена в двух горизонтальных плоскостях, а в вертикальной плоскости расчёты равнозначной детальности отсутствуют. Поэтому первоначальной задачей является выработка методики расчёта и распределения вертикального компонента проницаемости. Начать необходимо с установления петрофизической взаимосвязи ключевых параметров. Речь идёт о пористости и проницаемости. Взаимосвязь между этими параметрами на данном этапе исследования будет иметь ключевое значение.

Классический вариант учёта фильтрационной анизотропии подразумевает введение коэффициента пересчёта горизонтальной проницаемости в вертикальную. Зачастую наблюдается превышение значений горизонтальной составляющей над вертикальной. Однако применяемые коэффициенты пересчёта основаны на эмпирическом представлении о порядке уменьшения вертикальной проницаемости относительно горизонтальной [12–18]. Существуют измерения вертикальной проницаемости по керновым данным при проведении лабораторных исследований. Зачастую эти измерения не проводятся, и вычислить действительные значения вертикальной проницаемости очень сложно [19–22]. Если же такие значения существуют, то становится возможным дополнить стандартную интерпретацию дополнительным типом зависимости петрофизических параметров, а именно вертикальной проницаемости от пористости. Таким образом, становится возможным приблизиться к распределению вертикального вектора проницаемости в разрезе скважины.

Дополнительные петрофизические расчёты

Стандартная петрофизическая зависимость ограничивается созданием соотношения типа керн–керн между проницаемостью и пористостью. Базовый подход заключается в том, чтобы вертикальную компоненту проницаемости вычислить в виде умножения горизонтальной компоненты на постоянный коэффициент. На большом количестве нефтяных месторождений вертикальная компонента в численном выражении меньше горизонтальной. Это сложившаяся практика, закономерности которой наблюдаются на большинстве месторождений с терригенным типом коллектора.

Для получения достоверных значений необходимо провести предварительную работу с керновым материалом. Первым шагом необходимо создать зависимость проницаемости от пористости. В классическом подходе это делается для образцов параллельного выпиливания. В данном случае применяется тот же самый подход, но для образцов перпендикулярного

выпиливания (рис. 1). В итоге наблюдается очень хорошая зависимость экспоненциального типа с высоким коэффициентом корреляции и низкой дисперсией.

Дополнительно была построена зависимость вертикальной проницаемости от горизонтальной проницаемости по образцам керна (рис. 2). Такая зависимость наглядно показывает различия между компонентами проницаемости. Дополнительно такой подход позволяет выявить уравнение, с помощью которого становится возможным провести расчёт вертикальной проницаемости. Это необходимо на тот случай, когда зависимость вертикальной проницаемости от пористости либо не существует, либо является недостоверной. Проанализировав график, удается увидеть, что вертикальная компонента ненамного отличается от горизонтальной компоненты. Получается, что анизотропность пространства коллектора невелика по вертикали. Тем не менее, существующая формула позволяет более точно учсть распределение проницаемости по вертикали разреза.

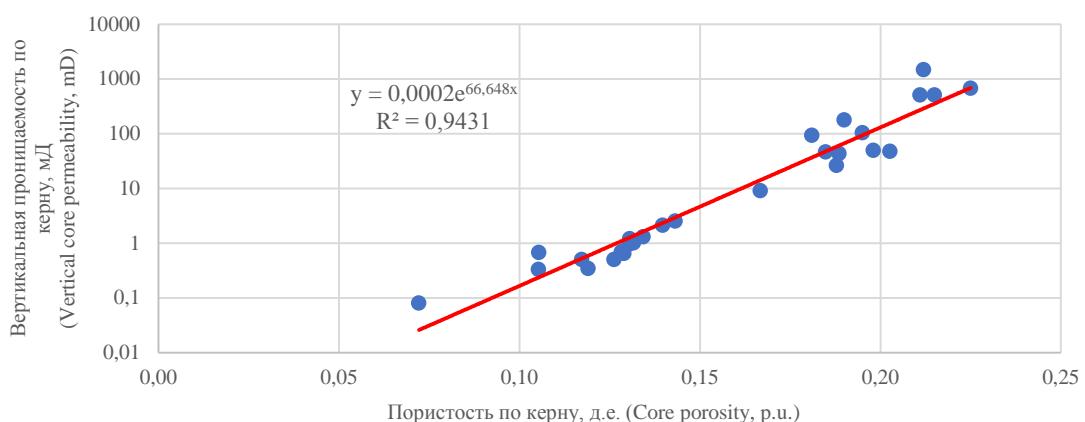


Рис. 1. Зависимость вертикальной проницаемости от пористости по керну

Fig. 1. Vertical permeability porosity relationship

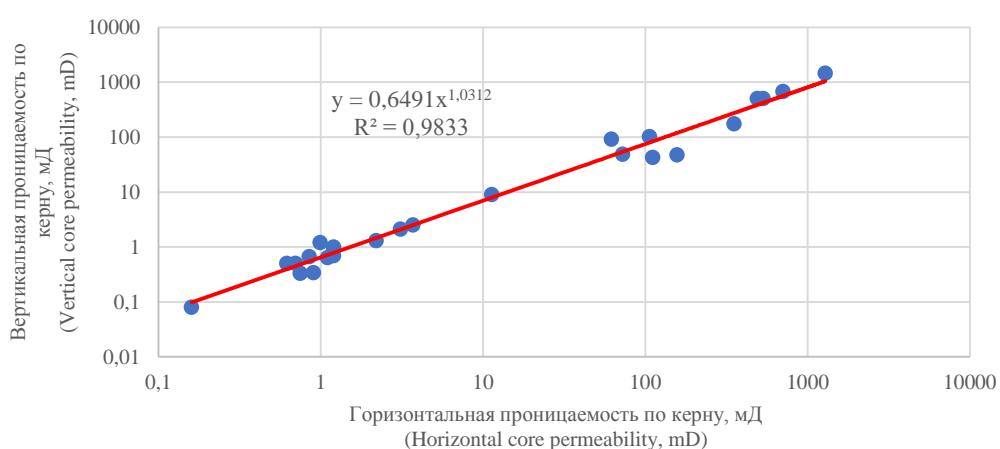


Рис. 2. Зависимость вертикальной проницаемости от горизонтальной проницаемости по керну

Fig. 2. Vertical permeability horizontal permeability relationship

Дополнительно были предприняты попытки создать зависимость вертикальной проницаемости от остаточной водонасыщенности по керну (рис. 3). Следует отметить важные факторы: зависимость су-

ществует, коэффициент корреляции высокий. Небольшое количество точек обусловлено недостаточным количеством исследований остаточной водонасыщенности на тех же глубинах, где произведено

определение вертикальной проницаемости. Данная зависимость создана для понимания принципиально-го существования подобной взаимосвязи параметров и для получения дополнительного уравнения расчёта вертикальной составляющей проницаемости через параметр, неравнозначный пористости. Вид зависимости не отличается от вида аналогичной зависимости для горизонтальной составляющей. Дополнительно на рис. 3 отражено распределение точек горизонтальной проницаемости и водонасыщенности. Детальный анализ сложно проводить из-за малого количества данных вертикальной проницаемости. Все точки оказываются в области низких значений остаточной водонасыщенности, где преобладает нефтяной флюид. Если рассматривать весь объём исследований горизонтальной проницаемости, то наблюдается изменение коэффициента уравнения а практически в 2,5 раза. Однако, если создать зависимость горизонтальной проницаемости от остаточной водонасыщенности в тех же пределах, в которых есть данные по вертикальной проницаемости ($K_{\text{в}} < 0.3$ д.е.), получается, что зависимости практически совпадают и коэффициенты отличаются друг от друга на небольшие величины. На рис. 3 видно, что линии тренда практически полностью накладываются друг на друга (жёлтая и фиолетовая). Выявляется интересная взаимо-

связь параметров в области высокой нефтенасыщенности, но в области повышенной водонасыщенности такие выводы делать пока рано из-за отсутствия дополнительных керновых данных.

Подобный набор графиков (рис. 1–3) полностью характеризует распределение фильтрационных свойств по вертикали разреза. Данные графики и зависимости можно использовать в качестве аналогов для других месторождений. Перед этим необходимо будет разместить точки керна на данной зависимости и проверить, не нарушается ли исходная зависимость. Если точек керна нет, то в первом приближении можно использовать напрямую полученные зависимости при учёте одинаковой обстановки осадконакопления у месторождения, для которого планируется вычислить вертикальную проницаемость. Таким образом, петрофизическая модель дополнена новыми зависимостями. На этот факт делается дополнительный акцент для того, чтобы ярче подчеркнуть необходимость использования всей доступной информации и учёта всех расчётных параметров. Это дополнительно обусловлено необходимостью повысить коэффициент извлечения нефти, а сделать это можно путём максимально детального учёта распределения фильтрационных параметров и получения достоверного прогноза в условиях необходимости наращивания ресурсной базы.

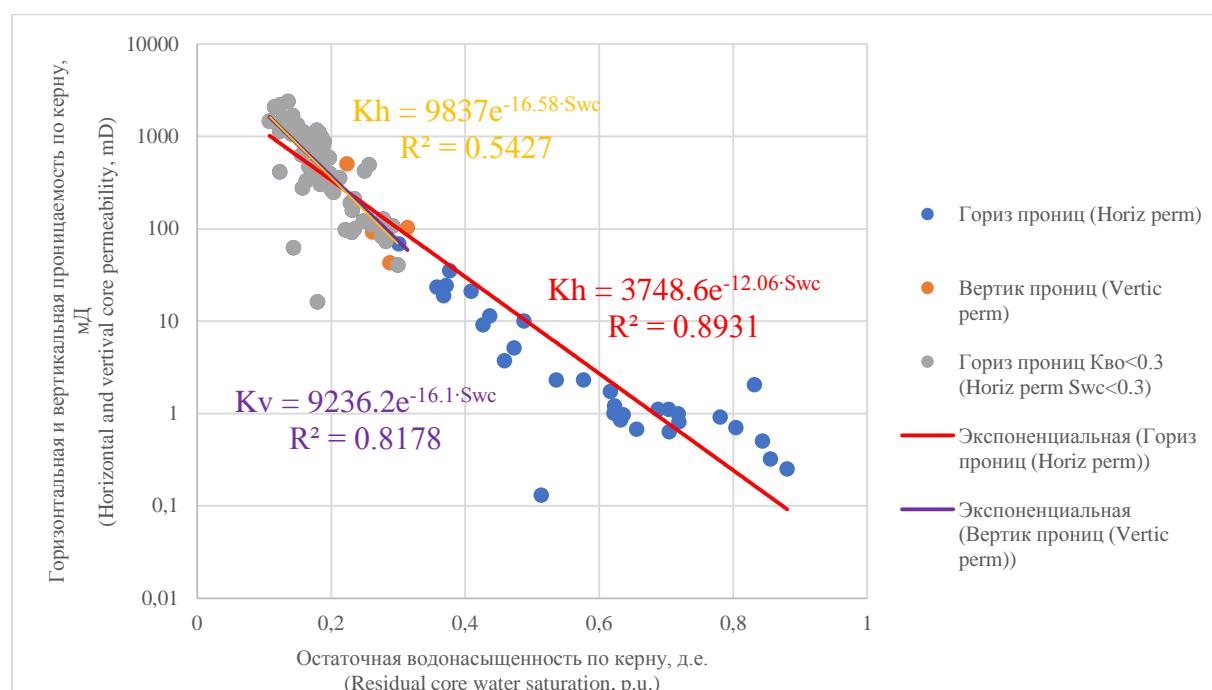


Рис. 3. Зависимость вертикальной и горизонтальной проницаемости от остаточной водонасыщенности по керну
 Fig. 3. Vertical and horizontal permeability residual water saturation relationship

Теперь становится возможным распределить проницаемость по вертикали разреза. На полученном распределении видно, что профиль значений вертикальной проницаемости находится чуть ниже профиля значений горизонтальной проницаемости (рис. 4). В некоторых случаях, при моделировании потока флюидов и распределении проницаемости, применяется следующая формула

$$k_v = 0.1 \cdot k_h,$$

где k_v – вертикальная проницаемость, мД; k_h – горизонтальная проницаемость, мД.

Из этой формулы становится понятным, что значения вертикальной проницаемости составляют 10 % от значений горизонтальной составляющей. Теперь с помощью фактических данных по керну появилась

возможность выявить формулу, более приближенную к реальности (рис. 2). Соответственно, в дальнейшем это приведёт к снижению неопределённостей в прогнозе проницаемости в пространстве коллектора.

Таким образом, предыдущие параметры анизотропной модели остаются прежними, а именно, направление фильтрации флюидов и соотношение максимального и минимального значений горизонтальной проницаемости. В данной работе добавляется вертикальная проницаемость и проводятся расчёты.

Непосредственно на данном месторождении учтено влияние анизотропии порового пространства и проницаемости по керновым исследованиям, геофизическим исследованиям скважин, индикаторным (трассерным) исследованиям.

Фактически на данный момент существует методика учёта анизотропии проницаемости в горизонтальной плоскости [23]. Но структура коллектора более сложная и многогранная, чем она описывается текущими методиками и подходами. Одной из целей подобной работы и исследований является максимально объективно приблизиться к увеличению нефтедобычи (коэффициента извлечения нефти) на стадии проектирования разработки именно в том временном промежутке, когда есть возможность учсть все возможные факторы, влияющие да поток флюидов. Дополнительным благоприятным фактором является то, что современное программное обеспечение позволяет сделать детальнейшую модель с учётом даже малейших изменений коллекторского пространства.

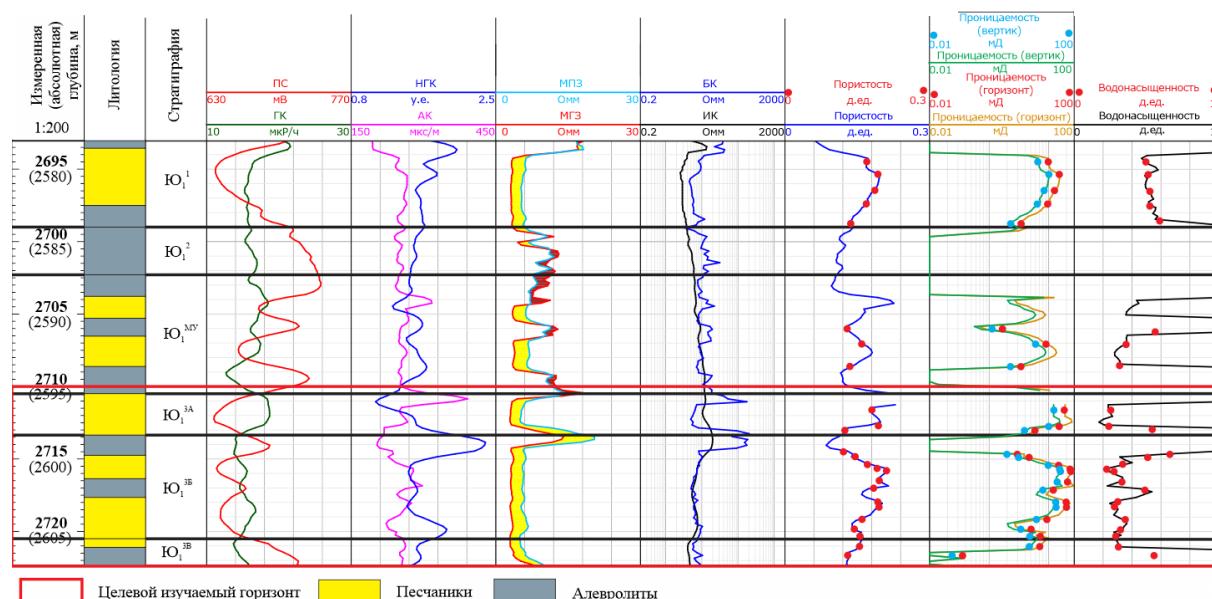


Рис. 4. Планшет интерпретации типовой скважины исследуемого месторождения

Fig. 4. Typical well log plot

Наличие данных для дополнительных расчётов, их полнота и качество позволяют взять определённый объект для исследований. Выбор объекта был произведён на основании работ [23–26]. Дополнительные причины – наличие кернового материала для расчётов и тот факт, что по этому месторождению уже проведены расчёты по учёту горизонтальной анизотропии проницаемости. Таким образом, происходит дополнение и приближение к реальности распределения петрофизических свойств.

Изучаемое месторождение является сложнопостроенным, осложнённым тектоническими процессами. Дополнительно своё влияние оказывают седиментационные процессы, происходившие в момент осадконакопления, дальнейшего погружения осадка и формирования нефтяной залежи. Для полноты и достоверности исследований были проведены расчёты по 16 моделям (по полигонам 8, по участкам 6, по месторождению 2) [26]. Ретроспективные данные разработки можно проследить по графику на рис. 5. На нём отражено сравнение расчётных параметров накопленной добычи нефти и фактических по всему месторождению.

Полученные результаты показывают, что фактические данные по добыче и расчёты по гидродинамическим моделям не только сопоставимы, но и характеризуются малыми отклонениями значений друг от друга. Погрешность расчётов составляет 3,09 %, что на 0,69 % ниже погрешности при учёте только горизонтальной анизотропии проницаемости. Таблица наглядно отражает ошибки сопоставления расчётных данных и данных добычи.

Таблица. Расхождения в данных фактической добычи и расчётных параметрах

Table. Calculations and actual data comparison

Ошибка, %/Error		
Изо- тропная модель Isotropic model	Анизотропная модель (только горизонтальная проницаемость) Anisotropic model (only horizontal permeability)	Анизотропная модель (горизонтальная и вертикальная проницаемость) Anisotropic model (horizontal and vertical permeability)
9,41	3,78	3,09

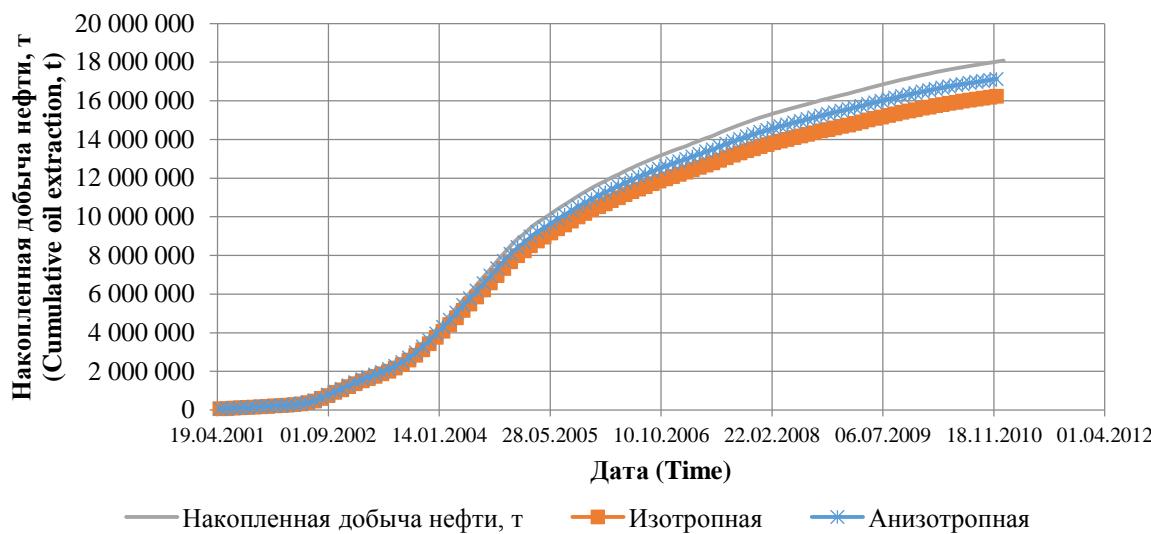


Рис. 5. Сопоставление фактически накопленной добычи нефти с накопленной добычей по изотропной и анизотропной моделям, учитывающим горизонтальную и вертикальную проницаемости,

Fig. 5. Cumulative oil extraction (isotropic, anisotropic models including horizontal and vertical permeability)

Проведённый анализ показывает, что даже при практически равных значениях вертикальной и горизонтальной проницаемости анизотропная модель более приближена к фактическим результатам разработки, чем изотропная, а в случае различия проницаемостей эффективность прогноза анизотропной модели может быть более существенной.

Заключение и выводы

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости обязательного учёта вертикальной проницаемости при моделировании нефтяных месторождений. В особенности, когда это касается создания гидродинамической модели. Учёт влияния компоненты проницаемости в вертикальной плоскости необходим для распределения достоверных значений проницаемости по разрезу и получения гидродинамической модели, на основании которой будут проводиться корректные расчёты добычи углеводородов.

Стандартный набор зависимостей для вертикальной компоненты проницаемости можно получить достаточно быстро. При этом преимущества адаптации

разработки заключаются в наличии закона (формулы) распределения дополнительного параметра проницаемости, уточнении геологической и гидродинамической моделей, более точном прогнозе характеристик добычи и более эффективном планировании геологотехнических мероприятий и применения методов увеличения нефтеотдачи.

Остаётся проблема недостаточности или отсутствия данных для построения соответствующих зависимостей вертикальной проницаемости от пористости или горизонтальной проницаемости. Для решения подобной проблемы можно для близлежащих месторождений использовать изучаемое месторождение в качестве опорного, и для месторождений с аналогичными условиями осадконакопления – в качестве месторождения-аналога. Также необходимо провести комплексный анализ распределения значений вертикальной проницаемости на разных месторождениях. Это позволит посмотреть на распределение параметров со стороны изменения фациальной обстановки осадконакопления и седиментационных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Interpreting reservoir permeabilities from wireline formation test data / H. Du, Y. Liu, X. Li, F. Guan, X. Sui // Petroleum Science and Technology. – 2013. – V. 31:18. – P. 1819–1826. DOI: 10.1080/10916466.2011.603009
- Акрам Х., Ашурев В. Обзор гидродинамических исследований скважин в открытом и обсаженном стволе модульным испытателем пластов на кабеле MDT/CHDT. – М.: Нефтегазовое обозрение, 2005. – 16 с.
- Dussan E.B.V., Yogeshwar Sharma. Analysis of the pressure response of a single-probe formation tester // Society of Petroleum Engineers. Formation Evaluation. – Texas, USA, 1 June, 1992. – P. 151–156.
- Permeability anisotropy and its relations with porous medium structure / J.B. Clavaud, A. Mainault, M. Zamora, P. Rasolofosaon, C. Schlitter // Journal of geophysical research. – 2008. – V. 113. – P. 1–10.
- Панков М.В. Анализ разработки Крапивинского нефтяного месторождения // Центр профессиональной переподготовки специалистов нефтегазового дела: отчёт. – Томск: Изд-во НИ ТПУ, 2004. – 425 с.
- Меркулов В.П., Краснощекова Л.А. Исследование пространственной литолого-петрофизической неоднородности продуктивных коллекторов месторождений нефти и газа // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – № 6. – С. 296–303.
- Tyvand P.A., Storhaug A.R.F. Two-dimensional flow in a porous medium with general anisotropy. – Trondheim: Department of Mathematical Sciences and Technology (Norwegian University of Life Sciences), 2004. – 20 p.
- Литолого-петрофизическая анизотропия песчано-глинистых коллекторов нефтяных месторождений / В.П. Меркулов, Д.В. Александров, Л.А. Краснощекова, Ю.Я. Ненахов // Научно-технический вестник ЮКОС. – 2004. – № 10. – С. 33–36.
- Abedi R., Clarke P.L. Modeling of rock inhomogeneity and anisotropy by explicit and implicit representation of microcracks // 52nd U.S. Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. – Seattle, Washington, USA, 17–20 June, 2018. – P. 1–11.

10. Zhang Z., Du J. Reservoir characterization using perforation shots: anisotropy and attenuation // SEG International Exposition and Annual Meeting. – Anaheim, California, USA, 14–19 October, 2018. – P. 2982–2986.
11. Kolbikov S., Kuznetsova Y., Smirnov A. Method of anisotropy modeling and its application to hydrodynamic simulation // SPE Russian Petroleum Technology Conference. – Moscow, Russia, 15–17 October, 2018. – P. 1–9.
12. Makhenko R.Y., Tarokh A. Anisotropy in the undrained pore pressure response of rock // 52nd U.S. Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. – Seattle, Washington, USA, 17–20 June, 2018. – P. 40–51.
13. Liu S., King M.J. Improved calculation of effective permeability for pore network models using the diffuse source methodology // 81st EAGE Conference and Exhibition. – London, England, UK, 3–6 June, 2019. – P. 1–19.
14. Gray D.H., Fatt I., Bergamini G. The effect of stress on permeability of sandstone cores // Society of petroleum engineers' journal. – 1963. – V. 3. – P. 95–99.
15. Wannell M.J., Colley N.M., Halford F.R. The use of a new technique to determine permeability anisotropy // Society of Petroleum Engineers. – Schlumberger Evaluation & Production Services. – Aberdeen, United Kingdom, 7 September, 1993. – V. 9. – P. 489–495.
16. Cosan A. Measuring permeability anisotropy: the latest approach // Oilfield Review. – 1994. – V. 6. – № 4. – P. 24–35.
17. Carpenter C. Better permeability estimation from wireline formation testing // Journal of Petroleum Technology. – 2018 February. – V. 70. – P. 66–68.
18. Pan Y., Medhat M.K., Wayne N. Fieldwide determination of directional permeabilities using transient well testing // SPE Reservoir Evaluation & Engineering. – 2019 May. – V. 22. – P. 1–11.
19. Жабрев И.П., Стуканов Ю.А. Зависимость нефтеотдачи от направления вытеснения нефти водой в анизотропных порахниаемости пластах // Геология нефти и газа. – 1992. – № 8. – С. 34–36.
20. Al-Hadrami H.K., Teufel L.W. Influence of permeability anisotropy and reservoir heterogeneity on optimization of infill drilling in naturally fractured tight-gas Mesaverde sandstone reservoirs, San Juan Basin // SPE Low Permeability Reservoirs Symposium. – Denver, U.S.A., March 12–15, 2000. – P. 1–12.
21. Батлер Р.М. Горизонтальные скважины для добычи нефти, газа и битумов. – М.; Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регуляризация и хаотическая динамика», 2010. – 536 с.
22. Geological factors influencing reservoir performance of the Hartzog Draw field / C.L. Hearn, W.J. Ebanks Jr., R.S. Tye, V. Ranganathan. – San Francisco: SPE annual technical conference, 1983. – P. 1335–1344.
23. Коровин М.О. Специализированный анализ керна для изучения анизотропии коллекторов нефти и газа // Геофизика. – 2014. – Т. 324. – № 1. – С. 87–92.
24. Конторович В.А. Тектоника и нефтегазоносность мезозойско-кайнозойских отложений юго-восточных районов Западной Сибири. – Новосибирск: СО РАН «Гео», 2002. – 253 с.
25. Роль мезозойско-кайнозойской тектоники в формировании залежей углеводородов в южных частях Каймысовского свода и Нюрольской мегавпадины / В.А. Конторович, М.В. Соловьев, Л.М. Калинина, А.Ю. Калинин // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 8. – С. 1075–1091.
26. Коровин М.О. Методика количественной оценки латеральной анизотропии фильтрационно-ёмкостных свойств терригенных коллекторов на базе комплексного анализа геологогеофизических данных: дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 2017. – 108 с.

Поступила 23.12.2020 г.

Информация об авторах

Коровин М.О., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC550.3

VERTICAL PERMEABILITY EFFECT ON TERRIGENEOUS OIL FIELD RESERVOIR ADAPTATION

Mikhail O. Korovin,
korovinmo@hw.tpu.ru

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

The relevance of the research lies in the need to create an algorithm for calculating permeability in three-dimensional space using geological and geophysical data. At this stage, the horizontal distribution of permeability should be taken into account. And the vertical permeability is usually set by the ratio of the permeability in the horizontal plane and the decreasing or increasing coefficient. In fact, in this case, the spatial change in the vertical component of the permeability along the section is not taken into account. This happens for two reasons: a small number of studies of vertical permeability and, accordingly, the absence of equations for calculating this very important parameter. This is a global problem of lack of initial information when examining actual core material. And the core material is the basis for studying the anisotropic characteristics of rocks. Permeability, in its turn, is the most important reservoir characteristic and affects the ability to extract hydrocarbons from reservoir strata.

The aim of this work is to form a dependence of vertical permeability on porosity, the distribution of permeability in the geological and hydrodynamic model, check the quality of adaptation of production and injection data.

The study object is a field with a terrigenous reservoir type. In this field, calculations of the anisotropy of horizontal permeability have already been carried out, and within the framework of this study, calculations of the vertical permeability were carried out and its influence on the adaptation of the field was taken into account. A feature of this field is the variability of the direction of the improved permeability zones, as well as the presence of laboratory core studies of the vertical permeability of reservoirs. Such studies will allow determining the vertical permeability of rocks and calculating the vertical distribution of the section. The studied formations are represented by Upper Jurassic deposits with a non-uniform distribution of filtration and reservoir properties.

Methods: plotting the dependence of vertical permeability on porosity based on core studies, introducing the vertical component of permeability into geological and hydrodynamic models, calculating the adaptation of actual production data after taking into account the vertical component of permeability.

As a result of the study, the petrophysical model of the studied field was refined, it turned out to achieve a more accurate distribution of petrophysical properties in the geological model. Thus, it becomes possible to take into account the real features of the geological structure, hence all three components of the permeability vector are used. One of the main points is the creation of a model that describes the distribution of properties as accurately as possible and reflects the real characteristics of production. Carrying out the most accurate forecast and planning the application of enhanced oil recovery methods. A huge amount of accumulated data makes it possible to create correlations between various petrophysical parameters. It is necessary to supplement and develop a database, which in the near future can serve as a storage for analogous fields that do not have the data to create their own similar dependencies.

Key words:

Permeability anisotropy, anisotropy scale, vertical anisotropy, hydrodynamic simulation, petrophysical calculations.

REFERENCES

1. Du H., Liu Y., Li X., Guan F., Sui X. Interpreting reservoir permeabilities from wireline formation test data. *Petroleum Science and Technology*, 2013, vol. 31:18, pp. 1819–1826. DOI: 10.1080/10916466.2011.603009
2. Akram H., Ashurov V. *Obzor gidrodinamicheskikh issledovanii skvazhin v otkrytom i obsazhennom stvole modul'nym ispytatelem plastov na kablele MDT/CHDT* [Review of well testing in open and cased hole with MDT / CHDT modular reservoir tester]. Moscow, Neftegazovoe obozrenie Publ., 2005. 16 p.
3. Dusen E.B.V., Yogeshwar Sharma Analysis of the Pressure Response of a Single-Probe Formation Tester. *Society of Petroleum Engineers. Formation Evaluation*. Texas, USA, 1 June, 1992. pp. 151–156.
4. Clavaud J.B., Maineult A., Zamora M. Rasolofosaon P., Schlitter C. Permeability anisotropy and its relations with porous medium structure. *Journal of geophysical research*, 2008, vol. 113, pp. 1–10.
5. Pankov M.V. Analiz razrabotki Krapivinskogo neftyanogo mestorozhdeniya [Analysis of the development of the Krapivinskoye oil field]. *Centr professionalnoy perepodgotovki spetsialistov neftegazovogo dela: otchet* [Center for training and retraining of oil and gas specialists: report]. Tomsk, TPU Publ. house, 2004, 425 p.
6. Merkulov V.P., Krasnoshchekova L.A. Study of spatial lithological and petrophysical heterogeneity of productive reservoirs of oil and gas fields. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2002, vol. 305, no. 6, pp. 296–303. In Rus.
7. Tyvand P.A., Storhaug A.R.F. *Two-dimensional flow in a porous medium with general anisotropy*. Trondheim, Department of Mathematical Sciences and Technology (Norwegian University of Life Sciences), 2004. 20 p.
8. Merkulov V.P., Aleksandrov D.V., Krasnoshchekova L.A., Nezahov Y.U. Lithological-petrophysical anisotropy of sandy-argillaceous reservoirs of oil fields. *Nauchno-tehnicheskiy vestnik YUKOS*, 2004, no. 10, pp. 33–36. In Rus.
9. Abedi R., Clarke P.L. Modeling of rock inhomogeneity and anisotropy by explicit and implicit representation of microcracks. *52nd U.S. Rock Mechanics/Geomechanics Symposium*. Seattle, Washington, USA, 17–20 June, 2018. pp. 1–11.
10. Zhang Z., Du J. Reservoir characterization using perforation shots: anisotropy and attenuation. *SEG International Exposition and Annual Meeting*. Anaheim, California, USA, 14–19 October, 2018. pp. 2982–2986.
11. Kolbikov S., Kuznetsova Y., Smirnov A. Method of Anisotropy Modeling and its Application to Hydrodynamic Simulation. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*. Moscow, Russia, 15–17 October, 2018, pp. 1–9.
12. Makhenko R.Y., Tarokh A. Anisotropy in the undrained pore pressure response of rock. *52nd U.S. Rock Mechanics/Geomechanics Symposium*. Seattle, Washington, USA, 17–20 June, 2018. pp. 40–51.
13. Liu S., King M.J. Improved calculation of effective permeability for pore network models using the diffuse source methodology. *81st EAGE Conference and Exhibition*. London, England, UK, 3–6 June, 2019. pp. 1–19.

14. Gray D.H., Fatt I., Bergamini G. The effect of stress on permeability of sandstone cores. *Society of petroleum engineers' journal*, 1963, vol. 3, pp. 95–99.
15. Wannell M.J., Colley N.M., Halford F.R. The use of a new technique to determine permeability anisotropy. *Society of Petroleum Engineers. Schlumberger Evaluation & Production Services*. Aberdeen, United Kingdom, 7 September, 1993. Vol. 9, pp. 489–495.
16. Cosan A. Measuring permeability anisotropy: the latest approach. *Oilfield Review*, 1994, vol. 6, no. 4, pp. 24–35.
17. Carpenter C. Better permeability estimation from wireline formation testing. *Journal of Petroleum Technology*. February, 2018, vol. 70, pp. 66–68.
18. Pan Y., Medhat M.K., Wayne N. Fieldwide determination of directional permeabilities using transient well testing. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, May, 2019, vol. 22, pp. 1–11.
19. Zhabrev I.P., Stukanov Yu.A. Zavisimost nefteotdachi ot napravleniya vytessneniya nefti vodoy v anizotropnykh po pronitsaemosti plastakh [Dependence of oil recovery on the direction of oil displacement by water from reservoirs anisotropic in permeability]. *Geologiya nefti i gaza*, 1992, no. 8, pp. 34–36.
20. Al-Hadrami H.K., Teufel L.W. Influence of permeability anisotropy and reservoir heterogeneity on optimization of infill drilling in naturally fractured tight-gas Mesaverde sandstone reservoirs, San Juan Basin. *SPE Low Permeability Reservoirs Symposium*. Denver, U.S.A., March 12–15, 2000. pp. 1–12.
21. Batler R.M. *Gorizontalnye skvazhiny dlya dobychi nefti, gaza i bitumov* [Horizontal wells for oil, gas and bitumen production]. Moscow, Izhevsk, Computer Research Institute Publ., NIC «Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika», 2010. 536 p.
22. Hearn C.L. Ebanks W.J. Jr., Tye R.S., Ranganathan V. Geological factors influencing reservoir performance of the Hartzog Draw field. *SPE annual technical conference*. San Francisco, 1983. pp. 1335–1344.
23. Korovin M.O. Specialized analysis of core for study of anisotropy of oil and gas collectors. *Geophysics*, 2014, vol. 324, no. 1, pp. 87–92. In Rus.
24. Kontorovich V.A. *Tektonika i neftegazonosnost mezozoysko-kainozoyskikh otlozheniy yugo-vostochnykh rayonov Zapadnoy Sibiri* [Tectonics and oil and gas content of the Mesozoic-Cenozoic deposits of the southeastern regions of Western Siberia]. Novosibirsk, SO RAN «Geo» Publ., 2002. 253 p.
25. Kontorovich V.A. Solovev M.V., Kalinina L.M., Kalinin A.Yu. The role of the Mesozoic-Cenozoic tectonics in the formation of hydrocarbon deposits in the southern parts of the Kaimysov arch and the Nyurol megadepression. *Geology and Geophysics*, 2011, vol. 8, pp. 1075–1091. In Rus.
26. Korovin M.O. *Metodika kolichestvennoy otsenki lateralnoy anizotropii filtratsionno-emkostnykh svostey terrigennykh kollektorov na baze kompleksnogo analiza geolo-geofizicheskikh dannyykh*. Diss. Kand. nauk [Methodology for quantitative assessment of lateral anisotropy of filtration-capacity properties of terrigenous reservoirs based on a comprehensive analysis of geological and geo-physical data. Cand. Diss.]. Tomsk, 2017. 108 p.

Received: 23 December 2020.

Information about the authors

Mikhail O. Korovin, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 551.31:551.736.1(470.53)

ЛИТОЛОГО-ФАЦИАЛЬНОЕ СТРОЕНИЕ УФИМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ПЕРМСКОГО КРАЯ

Плюснин Алексей Владимирович¹,
A.V.Plyusnin@mail.ru

Сулима Александр Иванович¹,
super.sulima2013@yandex.ru

Тимофеев Владислав Дмитревич¹,
immrill@yandex.ru

Коваль Дмитрий Валерьевич¹,
koval0806@yandex.ru

Дементьева Ксения Владимировна¹,
demksevla@yandex.ru

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Россия, 614068, Пермь, ул. Букирева, 15.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью уточнения литолого-фациального и секвенс-стратиграфического строения отложений пермской системы. На сегодняшний день существует проблема стратиграфического положения и самостоятельности уфимского яруса. За последние три десятилетия исследователи высказывали разные предположения об изменении объемов яруса. Из-за особенностей осадконакопления основными биостратиграфическими группами для Волго-Камского региона являются: остракоды, пелециподы, споры и пыльца, растительные остатки, фрагменты рыб и позвоночных, интервалы распространения которых ограничены границами фациальных зон. Отсюда и возникают сложности в определении границ и объема яруса биостратиграфическими методами.

Цель: разделение отложений на секвенсы четвертого порядка и уточнение литолого-фациального строения.

Объекты: геологические разрезы и глубокие скважины центральной части Пермского края.

Методы: геокарттирование геологических разрезов; скважинная корреляция; литолого-фациальное описание; палеогеографические реконструкции.

Результаты. Проведение корреляции наиболее типичных разрезов помогло авторам описать строение, вещественный состав и построить сводный разрез уфимского яруса. Субмеридиональный профиль по изученным скважинам позволил показать смену типов разреза по площади от максимальных толщин в районе Соликамской и Висимской впадины, до нормальных в платформенной части Пермского края. В разрезе уфимского яруса выделено два секвенса четвертого порядка. Первый секванс по объему соответствует нижнесоликамской подсвите. Второй секванс выделен в объеме верхнесоликамской подсвите и шешминской свиты. Зафиксировано стратиграфическое несогласие с признаками субаэральной экспозиции на границе кунгурского и уфимского яруса и нижне- и верхнесоликамской подсвите.

Ключевые слова:

Стратиграфия, пермская система, уфимский ярус, секвенс-стратиграфия, литофациальная изменчивость.

Введение

На сегодняшний день существует проблема стратиграфического положения и самостоятельности уфимского яруса. Хронология представлений о его месте в стратиграфической шкале приводится в работе С.В. Наугольных: звучали предложения изменить объем этого яруса, оставив в нем только шешминский горизонт, а соликамский горизонт отнести к кунгурскому ярусу [1]. Предлагалось рассматривать соликамский горизонт в качестве самостоятельного яруса верхнего отдела перми [2]. Также предлагалось сохранить уфимский ярус в прежнем объеме, но отнести его к нижнему отделу пермской системы [3] или к ее среднему отделу (как вариант, к нижнему подотделу верхнего отдела пермской системы) [4] или даже полностью упразднить уфимский ярус, отнести соликамский горизонт к кунгурскому ярусу, а шешминский горизонт – к казанскому ярусу [5].

Из-за особенностей осадконакопления основными биостратиграфическими группами для уфимского яруса Волго-Камского региона являются: остракоды, пелециподы, споры и пыльца, растительные остатки, фрагменты рыб и позвоночных, интервалы распространения которых связаны с границами фациальных зон. Отсюда и возникает ограниченность биостратиграфических методов, из-за которых исследователям до сегодняшнего дня не удавалось четко определить границы и объем уфимского яруса.

Авторами выполнена стратификация разреза уфимского яруса при помощи не биостратиграфических методов, а методом либо-стратиграфии и секвенс-стратиграфии. Для этого проведены литолого-фациальные, цикло-стратиграфические и палеогеографические исследования на территории стратотипического региона, которые помогли произвести оценку сходства и различия процессов формирования соликамского

и шешминского горизонтов, восстановить последовательность осадконакопления. Полученные результаты позволяют по-новому взглянуть на уфимский ярус и с позиций секвенс-стратиграфии разделить данную толщу, что явилось основной целью данной работы.

История изучения

Разнообразие вещественного состава пород и их пригодность для народного хозяйства объясняется историей геологического развития, особенностями седиментации и вторичного минералообразования уфимских отложений. На исследуемой территории начиная с 1723 г. работало несколько медеплавильных заводов. Ограниченнность запасов отдельных залежей меди вынуждала вести постоянные поиски новых месторождений [9].

Наиболее важный этап в геологических исследованиях в окрестностях Перми начался в 1842 г. с выделением пермской системы шотландским геологом Р.И. Мэрчисоном и его российским коллегой Н.И. Кокшаровым.

В 1860-х гг. создаются геологические карты Урала и Европейской части России (Г.П. Гельмерсен, Э.И. Гофман), а Н.А. Головкинский установил цикличность и условия осадконакопления верхнепермских отложений. В конце XIX в. были проведены детальные съемки и А.Л. Краснопольским составлена геологическая карта 126 листа (Пермь–Соликамск) [7].

Собственно, уфимский ярус выделен А.Н. Нечаевым в 1915 г., в бассейне нижнего течения р. Белая, как нижний ярус в общей шкале пермской системы и окончательно утвержден Межведомственным стратиграфическим комитетом только в 1960 г. Соликамская свита выделена Г.Н. Фредериксом в 1932 г., шешминская свита выделена коллективом авторов в 1960 г. и пришла на смену уфимской свите. Названы они по городу Соликамску и реке Шешма в Татарстане [8].

В этот период уфимские отложения обозревались в работах Н.Д. Кованько, Е.Н. Ларионова, П.А. Софоницкого, М.Э. Ноинского и др. Финалом этих работ стало издание в 1939 г. геологической карты листа О-40 (А.И. Морозов, И.И. Горский).

На конференции ВНИГРИ в мае 1950 г. выделена уфимская свита, упорядочены границы вышележащих белебеевской и казанской свит. Статьи по этой тематике также опубликовали Б.И. Грайфер, В.П. Золотова и Н.Н. Форш. В 1959–1965 гг. Ю.А. Нечаевым выполнялись ревизионные работы по оценке пермских медистых песчаников [7, 9].

В 1963 г. проводятся работы по унификации стратиграфической схемы Русской платформы и впервые официально выделяется уфимский ярус, который был отнесен к основанию верхнего отдела перми. Для соликамских и шешминских отложений в 1966 г. А.М. Кутергин, Б.П. Белых, М.И. Денисов составили литолого-палеогеографические карты. На следующий год коллектив ученых под руководством В.П. Горского (ВСЕГЕИ) увязали этапы тектонического развития с ярусами пермской системы [10, 11].

Летом 1991 г. был проведен международный конгресс «Пермская система земного шара», к которому

были обобщены сведения по геологии и изданы путеводители и сборники докладов. Хорошими путеводителями служат пособия по геологической практике для студентов, изданные В.И. Копниным [12] и А.С. Сунцевым [9]. В дальнейшем А.С. Сунцевым было произведено разделение соликамской свиты на пачки [13]. Биостратиграфии соликамских отложений посвящены работы В.В. Силантьева [14, 15]. Палеоботанические и фитостратиграфические работы по уфимскому ярусу опубликованы С.В. Наугольных [5, 16–18].

8 апреля 2005 г. на расширенном заседании Бюро МСК было принято постановление о модернизации верхнего отдела пермской системы Восточно-Европейской стратиграфической шкалы. Уфимский ярус был присоединен к нижнему (приуральскому) отделу пермской системы.

Краткие сведения о геологическом строении

Исследуемая площадь в административном отношении расположена на территории Пермского, Добрянского, Нытвенского, Краснокамского и Осинского районов, в центральной части Пермского края. Район работ относится к бассейну Камы и её крупных притоков: Чусовой и Сылвы.

Рассматриваемая территория в тектоническом плане расположена на востоке Восточно-Европейской платформы. На дневную поверхность в районе исследования выходят отложения иренского горизонта кунгурского яруса и соликамского, шешминского горизонтов уфимского яруса. Согласно принятой стратиграфической схеме уфимский ярус относится к нижнему приуральскому отделу пермской системы. В публикации [10] авторами приводятся доводы, доказывающие необходимость отнесения уфимского яруса к нижнему подотделу среднего отдела пермской системы. Авторы настоящего исследования поддерживают его и принимают в качестве стратиграфической основы.

Иренский горизонт представлен *иренской свитой*, на дневную поверхность в изучаемом районе выходят ангидриты и гипсы верхнеиренской подсвиты, а именно *лунежской пачки*. Она обнажена в разрезах: Чумкасский карьер, д. Залесная, с. Хохловка. В нижней части пачки залегают ангидрит-гипсовые породы от молочно-белого до серого цвета, разнокристаллические, массивные, плотные. В средней части пачки наблюдаются ангидрит-гипсовые породы серого, молочно-белого и голубого цвета, разнокристаллические, неясно-слоистые и массивные, плотные. Верхняя часть представлена ангидрит-гипсовыми породами от серого до молочно-белого цвета, разнокристаллическими, желваковыми и неправильно-слоистыми с тонкими прожилками и прослоями глинисто-карбонатных пород толщиной до 0,4 м, плотными. Глинисто-карбонатные породы темно-серые и серые, микротонко-кристаллические, с реликтовой структурой мадстоун и строматолитовый биндстоун (пластовые строматолиты). Мощность пачки от 40 до 66 м [7, 19].

Уфимский ярус подразделяется на соликамский и шешминский горизонты, представленные соответствующими им свитами. Их детальное описание будет представлено далее по тексту.

Материалы и методика исследования

В основу работы положены полевые исследования авторов, проводимые с 2005 г., осуществлявшиеся маршрутами вдоль железнодорожных и автомобильных путей; обследовались долины рек, стеки карьеров и горных выработок в центральной части Пермского края. В результате исследований был составлен реестр геологических объектов по уфимскому ярусу, насчитывающий более 60 разрезов, суммарная мощность которых составила 1240 м. Основные типовые разрезы уфимского яруса представлены на (рис. 1, б).

С целью прослеживания глубинного строения отложений уфимского яруса и их литолого-фациальной изменчивости был построен региональный профиль субмеридионального простирания с преобладающим направлением с юго-запада на северо-восток (рис. 1, в). Выбрано шесть поисковых и поисково-разведочных скважин на нефть, обеспеченных данными ГИС, прежде всего кривыми гамма-каротажа (ГК) и нейтронного каротажа (НГК). Скважины Сукманская 35 и Северокамская 184 приурочены, соответственно, к юго-западной и северо-восточной периферийным частям Пермского свода, Шатовская 280 и Тунеговская 169 – к центральной и западной краевой частям Висимской моноклинали.

Скважины Висимская 21 и Белопашинская 55 пробурены в южной части Соликамской депрессии и расположены на южном замыкании Верхнекамского месторождения калийных солей (ВКМК). Для литологического расчленения разреза уфимских отложений при интерпретации кривых ГИС использовались также данные по описанию шлама по всему суммарному интервалу их проходки скважинами, составляющему 2018 м. Кроме того, привлекались данные первичного описания керна, попадающие в уфимский интервал в суммарном объеме 511 м. Коррекция стратиграфических границ четвертичных отложений казанского и уфимского ярусов производилась с учетом каталога из дел анализируемых скважин.

Описание геологических разрезов и керна скважин выполнялось снизу вверх, послойно с детальностью, зависящей от степени литологической неоднородности разреза. В результате были выделены литологически контрастные отложения, определен характер залегания и их контакты. Послойный сбор образцов, фауны и флоры проводился из каждого слоя. В результате были составлены коллекции по основным опорным разрезам. Палеонтологические и минералогические находки передавались в геологические и краеведческие музеи.

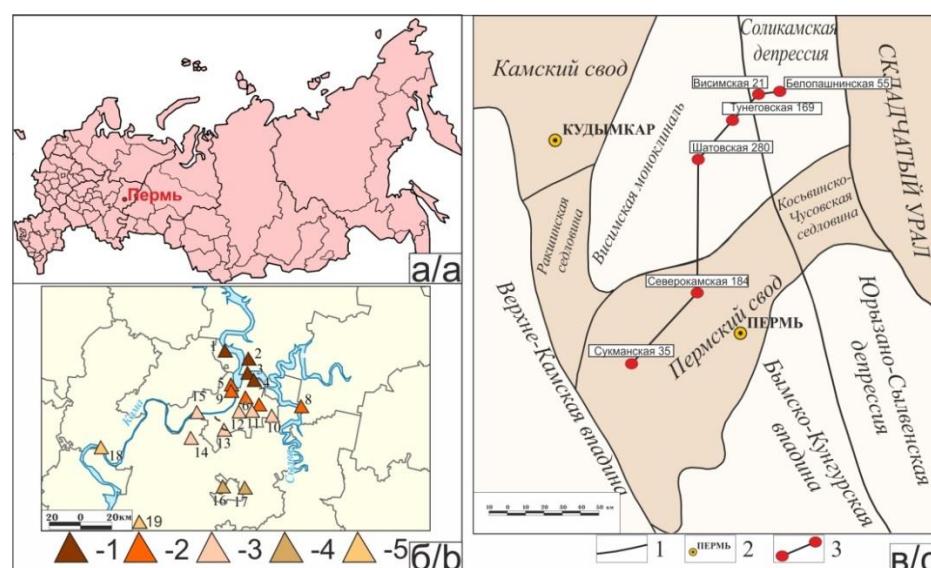


Рис. 1. Местоположение изучаемых разрезов: а) расположение района исследования; б) расположение геологических разрезов. Разрезы: 1 – нижнесоликамской подсвиты; 2 – верхнесоликамской подсвиты; 3 – нижнешешминской подсвиты; 4 – верхнешешминской подсвиты; 5 – разрезы пограничных отложений уфимского и казанского яруса. Номера геологических разрезов: 1 – с. Хохловка; 2 – Чумкасский карьер, д. Залесная; 3 – «Чусовская стрелка» и карьер «Городище»; 4 – «Банная гора»; 5 – д. Шустовка, д. Турбино; 6 – Резяянский карьер, АЗС «Ликом»; 7 – ст. 30 км ГЖД, ст. Адышево ГЖД; 8 – 54 км ГЖД; 9 – ЖД выемка у Камской ГЭС; 10 – карьер «Протон»; 11 – по р. Ива; 12 – по р. Егoshиха; 13 – «Лысая гора»; 14 – «Гляденовская гора»; 15 – «Закамск»; 16 – п. Юг; 17 – п. Звездный, д. Бершеть; 18 – д. Усть-Нытва; 19 – Оса, д. Пьянково; в) фрагмент тектонической карты Пермского края [7]. 1 – границы тектонических структур; 2 – города; 3 – точки скважин и линия профиля

Fig. 1. Location of the studied sections: a) area; b) geological sections. Sections: 1 – Nizhnesolikamsk subformation; 2 – Verkhnesolikamsk subformation; 3 – Nizhnesheshminsk subformation; 4 – Verkhnesheshminsk subformation; 5 – sections of the boundary deposits of the Ufa and Kazan stages. Geological section numbers: 1 – Khokhlovka village; 2 – Chumkassky quarry, Zalesnaya village; 3 – «Chusovskaya Strelka» and Gorodische quarry; 4 – «Bannaya Gora»; 5 – Shustovka village, Turbino village; 6 – Rezvyanский quarry, «Likom» gas station; 7 – 30 km railroad station, Adishchevo railroad station; 8 – 54 km railroad station; 9 – railway excavation at the Kama Hydroelectric Station; 10 – «Proton» quarry; 11 – on the Iva river; 12 – on the Egoshikhya river; 13 – «Lysaya Gora»; 14 – «Glyadenovskaya Gora»; 15 – «Zakamsk»; 16 – on the Yug river; 17 – Zvezdny, Bershet villages; 18 – Ust-Nytva village; 19 – Osa, Pyankovo village; c) fragment of the tectonic map of the Perm region [7]. 1 – boundaries of tectonic structures; 2 – cities; 3 – points of boreholes and profile line

Фациальный анализ основывался на структурно-текстурных и лито-биофициальных наблюдениях, полученных в результате изучения геологических разрезов, кернового материала, а также на данных из опубликованных и фондовых источников с привлечением современной литературы по фациальному анализу [20–23].

Под фацией авторы понимают «горные породы (литотипы), возникшие в определенных условиях осадконакопления определенного геологического времени, представляющие собой конкретный литотип, либо парагенез литотипов, отличающихся от состава и условий образования смежных одновозрастных пород».

Для детального исследования разреза авторами применен секвенс-стратиграфический анализ, нацеленный на выявление и интерпретацию следов колебания уровня моря среди осадочных пород и детальные исследования строения, функционирования и эволюции осадочного палеобассейна на этой основе, освещенный в работах [20, 21, 24]. Введем дополнительные понятия, используемые в данной работе.

Секвенс – это относительно согласная последовательность генетически взаимосвязанных пластов, ограниченная в кровле и подошве стратиграфическими несогласиями или соответствующими им согласными границами. Он сложен последовательностью системных трактов и интерпретируется как геологическое тело, сформированное в период между максимумами падения относительного уровня моря [21]. *Системный тракт* – это латеральный ряд синхронных седиментационных систем или фаций. *Седиментационная система* – это трехмерная ассоциация литофаций, генетически связанная осадочными обстановками, к примеру: дельта, река, лагуна, барьерный остров, шельф и т. д. [21]. Системный тракт охарактеризован положением внутри секвенса, различным типом пакетов парасеквенсов, определенной геометрией отражающих поверхностей на сейсмопрофилях. Формирование системного тракта связано с определенным положением уровня моря. Это отражено в их названиях: тракт низкого стояния (THC), трангрессивный системный тракт (TCT), тракт высокого стояния (TBC).

Результаты исследования геологических разрезов

Авторами были обобщены все предшествующие известные данные и сопоставлены с вновь полученными результатами проведенной работы. За основу была взята работа А.С. Сунцева [13] по литологическому разделению на пачки. Далее по тексту приведена вещественная характеристика подсвит с применением классификации структур Р. Данхэма [25]. Составлен сводный разрез уфимского яруса (рис. 2).

Соликамская свита подразделяется на две подсвиты: нижнюю сульфатно-карбонатную и верхнюю глинисто-терригенную. *Нижнесоликамская подсвита* – в районе исследования приурочена к сульфатно-карбонатному типу разреза, литологически подразделена на пять пачек (снизу-вверх): доломитовая, суль-

фатно-мергельно-доломитовая, мергельно-доломитово-известняковая, песчано-мергельно-доломитово-известняковая и глинисто-известняковая. Мощность подсвиты изменяется от 110 до 120 м, увеличиваясь на север (рис. 2).

Доломитовая пачка. Доломиты преимущественно светло-серые, разнокристаллические, со структурами доломастион, вакстоун, пакстоун, грейстоун и строматолитовый баундстоун (биндстоуны и фреймстоуны); мелко- и тонкослоистые, в баундстоунах органогенно-слоистые, с линзами молочного селенита и желваками ангидрита, крепкие. Органические остатки: разнообразной морфологии строматолиты, раковины пелеципод, остракоды, минерализованная древесина (рис. 3, а, б). Данная пачка изучена в разрезах с. Хохловка, Чумкасском карьере и д. Залесной. Мощность пачки изменяется от 8 до 10 м.

Сульфатно-мергельно-доломитовая пачка представлена сульфатизированными доломитами и мергелями с прослойями алевролитов и сульфатов. Доломиты серые, тонко- и мелкокристаллические, с несохранившейся первичной структурой, с единичными прослойями реликтовых строматолитовых биндстоунов, тонко и средне-слоистые, прослойями брекчированные; с желваками и линзами гипса и ангидрита, реже кальцита; с трещинами, крепкие. Мергели глинистые, темно-серые, доломитистые, микрокристаллические, тонко- и микро-слоистые, плитчатые, с включениями и стяжениями ангидрита, крепкие. На поверхности напластования доломитов и мергелей иногда встречаются глиптоморфозы по кристаллам соли, сростки линзовидных кристаллов (розеток) ангидрита и трещины усыхания (рис. 4, а, б).

К очень большому сожалению, в очерке, посвященном соликамским отложениям Чумкасского карьера (левобережье р. Камы в 7 км выше устья р. Чусовой; Пермский край), изображенные отпечатки сростков кристаллов гипса названы «кристаллами льда», причем эта подпись была составлена редактором книги [9. С. 187] без согласования с автором очерка С.В. Наугольных, который в устном сообщении твердо подчеркнул, что на фото изображены именно кристаллы гипса, а также отпечатки таких кристаллов и псевдоморфозы по кристаллам гипса, что и было обозначено в оригинальной авторской подписи к фотографии.

Алевролиты коричневато- и темно-серые, микрослоистые, известковистые, плотные, с включениями желваков и кристаллов ангидрита, гипса с единичными «гипсовыми розами» (рис. 4, в). Сульфатная часть разреза имеет текстурную цикличность снизу вверх: шевронная → массивная желваковая → линзовидно-желваковая → брекчевидная хаотическая. Органические остатки: единичные остракоды и пластовые строматолиты. Пачка изучена в Чумкасском карьере, д. Залесной и на Чусовской стрелке. Мощность колеблется от 4 до 5 м, увеличиваясь на север до 50 м, за счет появления в разрезе многометровой толщи циклически построенных сульфатов.

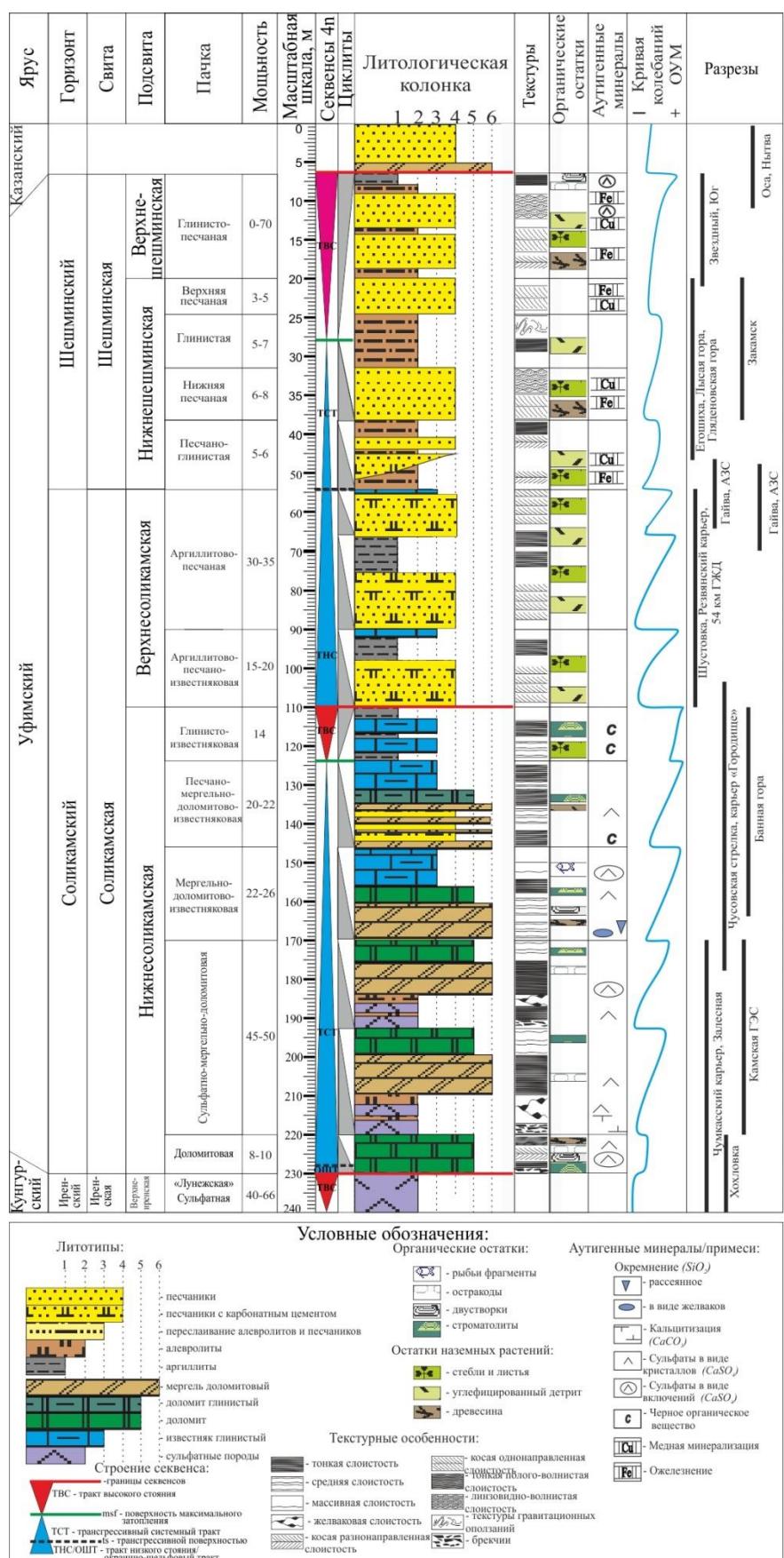


Рис. 2. Сводный геологический разрез уфимского яруса востока Восточно-Европейской платформы центральной части Пермского края, составленный по результатам изучения обнажений

Fig. 2. Consolidated geological section of the Ufa stage in the east of the East European platform in the central part of the Perm Territory compiled based on the results of the sections study

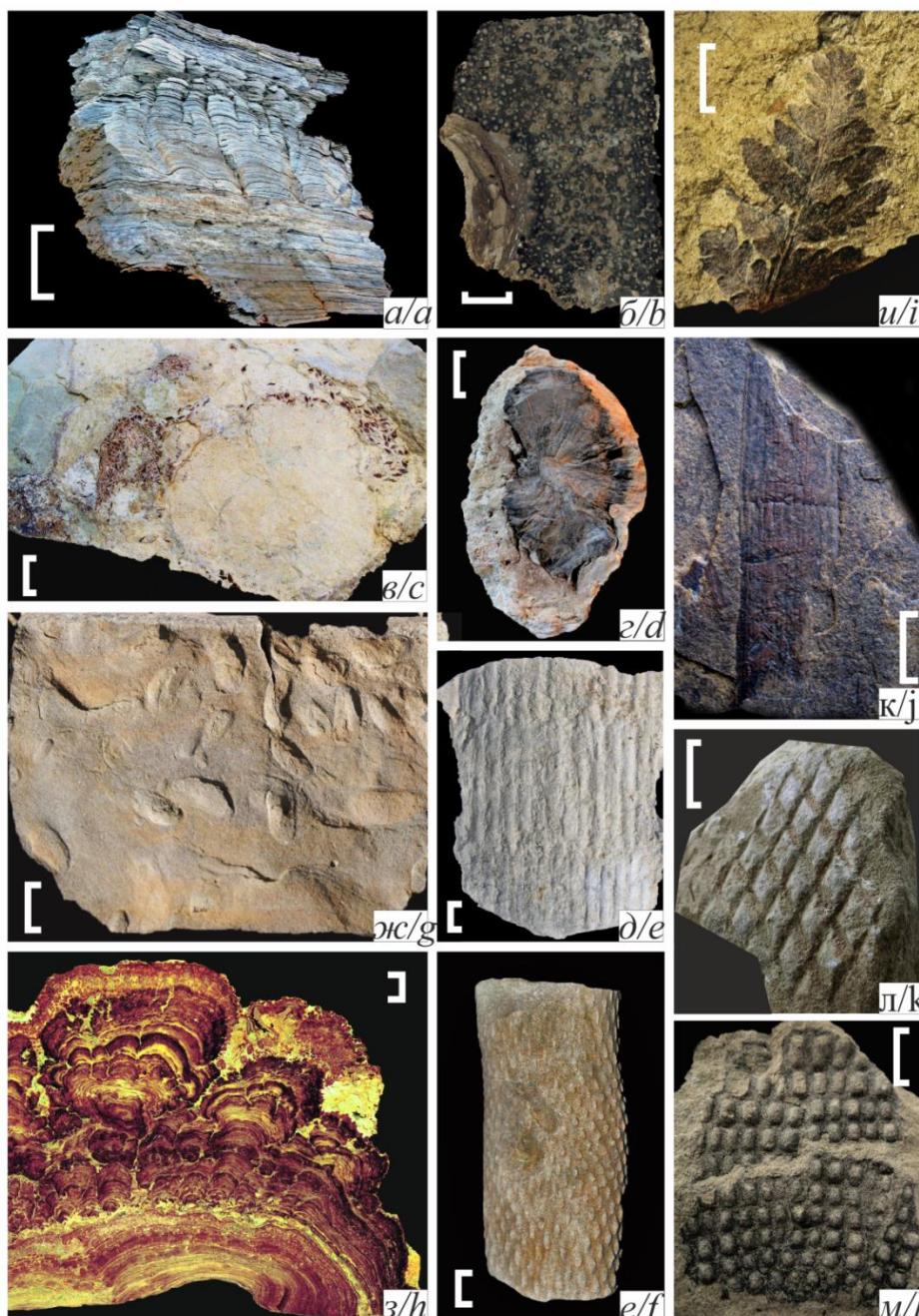


Рис. 3. Палеонтологические находки из соликамской свиты: а) вертикальное изменение морфологии строматолитов от пластовых до столбчатых и желваковых в толще доломитов и мергелей; б) фрагмент минерализованной древесины *Dadoxylon* sp. на оолитовом грейнстоуне; в) фрагменты чешуи рыбы рассеянной в породе; г) минерализованная древесина *Dadoxylon* sp.; д) фрагмент ствола членистостебельного *Calamites gigas Brongniart*; е) побег древовидного плауновидного *Viatcheslavia vorcutensis Zalessky*; ж) скопление раковин двустворок; з) столбчатый строматолит *Alebastrophyton sylvense Naugolnykh et Litvinova*; и) фрагмент листа папоротника *Pecopteris* sp.; к) фрагмент побега членистостебельного *Paracalamites* sp.; л) отпечаток ствола хвойного; м) нижняя часть побега членистостебельного *Paracalamitina* sp. Местонахождения: а, в, г – д. Залесная; б – с. Хохловка; д, е, л – с. Троица; ж, и, м – ст. 54 км ГЖД; л – долина р. Васильевка. Длина масштабных линеек: а – 1 м; б–л – 1 см

Fig. 3. Paleontological finds from the Solikamsk formation: а) vertical change in the morphology of stromatolites from bedded to columnar and nodular in the stratum of dolomites and marls; б) a fragment of mineralized wood *Dadoxylon* sp. on oolitic grainstone; в) fragments of fish scales scattered in the breed; г) mineralized wood *Dadoxylon* sp.; д) a fragment of the inner cast of a very large trunk of *Calamites gigas Brongniart*; е) a fragment of the inner cast of a very large trunk of *Calamites gigas Brongniart*; ж) a fragment of the inner cast of a very large trunk of *Calamites gigas Brongniart*; з) a fragment of the inner cast of a very large trunk of *Calamites gigas Brongniart*; и) a fragment of the inner cast of a very large trunk of *Calamites gigas Brongniart*; к) a fragment of the inner cast of a very large trunk of *Calamites gigas Brongniart*; л) a fragment of the inner cast of a very large trunk of *Calamites gigas Brongniart*; м) a fragment of the inner cast of a very large trunk of *Calamites gigas Brongniart*. Locations: а, в, г – д. Залесная; б – с. Хохловка; д, е, л – с. Троица; ж, и, м – ст. 54 км ГЖД; л – долина р. Васильевка. Scale bar is 1 m (а) and 1 cm (б–л)

Мергельно-доломитово-известняковая пачка сложена преимущественно известняками с прослойями доломитов, мергелей, алевро-песчаных пород. Известняки неравномерно глинистые, серые; со структурой мадстоун и вакстоун; массивные и тонкослоистые, с сульфатными и кальцитовыми стяжениями, с редкими желваками кремня, участками слабо битуминозные, плотные. Доломиты и мергели, с несохранившейся первичной структурой, идентичны вышеописанным, за исключением отсутствия сульфатизации. В верхней части разреза в известняках наблюдаются прослои алевролитов мелко-крупнозернистых и песчаников мелко-тонкозернистых, неясно-слоистых.

Органические остатки: единичные пелециподы, фрагменты минерализованной древесины, чешуя рыб, единичные пластовые строматолиты (рис. 3, в, г). Пачку можно наблюдать в д. Залесной и в районе мыса Стрелка. Мощность пачки изменяется от 22 до 26 м.

Песчано-мергельно-доломитово-известняковая пачка представлена переслаиванием мергелей с тонкими прослойями песчаников, доломитов и известняков. Известняки глинистые, серые, со структурой мадстоун, тонко- и средне-слоистые, слабо битуминозные, крепкие. Доломиты глинистые, светло-серые, тонко-мелкокристаллические с несохранившейся первичной структурой, с единичными прослойями реликтовой микробиальной структуры строматолитовый биндстоун, средне-слоистые, крепкие. Мергели доломитистые, светло-серые, тонко-микрокристаллические, с примесью терригенного материала, реже с прослойями тонкозернистого песчаника, тонко- и средне-слоистые, с желваками и прослойями ангидрита и гипса, крепкие.

На поверхности напластования доломитов и мергелей иногда встречаются глиптоморфозы по кристаллам соли, включения кристаллов ангидрита и волноприбойные знаки, образующие широкие плитки на первой надпойменной террасе р. Сылва в районе с. Троица (рис. 4, 2–3). Органические остатки: единичные находки минерализованной древесины, пластовые строматолиты (рис. 3, ж–и). Пачка изучена в карьере «Городище» и с. Троица. Мощность пачки изменяется от 20 до 22 м.

Глинисто-известняковая пачка сложена известняками с прослойями аргиллитов. Известняки темно-серые, со структурой мадстоун, средне- и крупнотонкослоистые, трещиноватые, битуминозные, крепкие. На поверхности напластования встречаются следы ползания двусторонок (рис. 4, и). Аргиллиты алевритистые зеленовато-серые, тонко- и листовато-слоистые, хрупкие. Пачка изучена в карьере «Городище» и на ст. 54 км ГЖД. Мощность пачки составляет 14 м.

Таким образом, изученные пачки (снизу вверх) свидетельствуют об аридном климате, общей трансгрессии и углублении раннесоликамского бассейна.

Верхнесоликамская подсвита. Граница между нижнесоликамской и верхнесоликамской подсвитами проводится по подошве песчаников в Городищенском карьере и в обнажении «54 км ГЖД». Подсвита состоит из двух пачек: аргиллитово-песчано-известняковой и аргиллитово-песчаной (рис. 2). Мощность верхнесоликамской подсвиты порядка 50–55 м.

Аргиллитово-песчано-известняковая пачка представляет собой чередование известняков, аргиллитов и песчаников с редкими прослойями алевролитов. Известняки доломитизированные, серые от светло- до темно-серых, со структурой мадстоун, тонко- и средне-слоистые, плотные. Аргиллиты красновато-серые до серых, тонкослоистые, хрупкие. Алевролиты глинистые, коричневато-бурые, реже с зеленоватым оттенком, мелкозернистые, тонкослоистые, хрупкие. Песчаники зеленовато-серые, полимиктовые, мелкозернистые, известковистые, косослоистые, крепкие. Органические остатки: фрагменты растений (рис. 3, и, к). Слои пачки описаны в верхней части Городищенского карьера, в обнажениях «Шустовка», «Пальники», «Банная гора» и «54 км ГЖД». Мощность пачки – от 15 до 20 м.

Аргиллитово-песчаная пачка. Пачка сложена в основном песчаниками и аргиллитами с прослойями алевролитов и тонкими пропластками известняков. Песчаники серые, зеленовато-серые, разнозернистые, нормально- и косослоистые, крепкие. Аргиллиты темно-серые, бурые, тонкослоистые, хрупкие. Алевролиты известковистые, серые, мелко-крупнозернистые, тонкослоистые, хрупкие. Органические остатки: обуглившиеся фрагменты растений (рис. 3, м). Пачка описана в долине р. Васильевки, Резянском карьере и железнодорожной выемке микрорайона Гайва. Мощность пачки – 30–35 м.

Шешминская свита подразделяется на две подсвиты: нижнюю глинисто-песчаную и верхнюю песчаную. Мощность свиты достигает 220 м (рис. 2).

Нижнешешминская подсвита состоит из четырех пачек (снизу вверх): песчано-глинистая, мощностью около 6 м; нижняя песчаная, мощностью 8 м; глинистая, мощностью 7 м; верхняя песчаная, мощностью 5 м. Выделение пачек произведено на основе изучения обнажений, расположенных в долинах рек Кама, Егоиха, Мулянка, Ива, Таложанка и карьере «Протон», описанных в публикациях [16, 27, 28]. Суммарная мощность пород подсвиты составляет 24 м. Вся мощность нижнешешминской подсвиты в пределах территории достигает 150 м [9].

Песчаники зеленовато- и реже буровато-серые, мелко-среднезернистые, с карбонатным и глинистым цементом, субгоризонтально- и косослоистые, от слабо до сильно сцементированных. В основании песчаниковых тел спорадически встречаются мелкие линзы гравелитов и конгломератов с гальками аргиллитов, алевролитов и уральских магматических пород. Алевролиты коричневые и буровато-серые, мелко-крупнозернистые с примесью мелкозернистого песчаного материала, с карбонатным цементом, тонкослоистые, хрупкие. Аргиллиты темно-коричневые, красновато-коричневые, прослойями до аргиллитов алевритистых, микро-слоистые, хрупкие. Переход в верхнешешминскую подсвиту постепенный. Контакт проводится по появлению красновато-серых разнозернистых песчаников с косой разнонаправленной слоистостью и прослоев алевролитов.

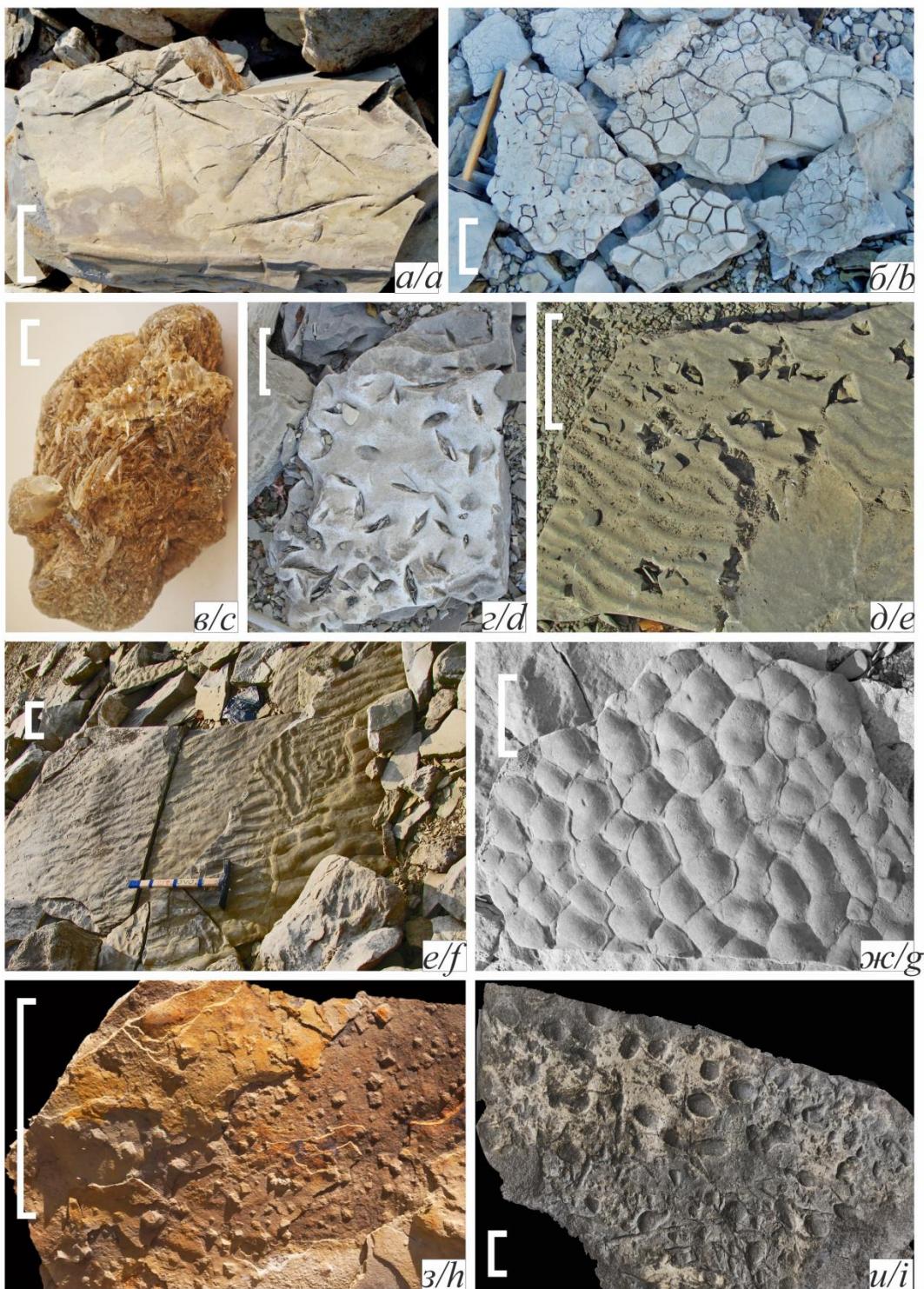


Рис. 4. Литологические находки из соликамской свиты: а) лучистые сростки кристаллов ангидрита в мергеле; б) трещины усыхания в мергеле; в) сростки кристаллов гипса «гипсовая роза»; г) выщелоченные кристаллы гипса на поверхности волновой ряби; е) волновая рябь на алевритистом песчанике; ж) перекрестная рябь; з) глиптоморфозы илистого осадка по кубам каменной соли; и) следы ползания беспозвоночных (двусторонок, ихнород *Lockeia* [26]) с внутренними отливами их ядер. Местонахождения: а, б, г–д) Залесная; д) «Чусовская стрелка»; е) Троица; ж) ст. Алебастрово ГЖД; з, и) ст. 54 км ГЖД. Длина масштабных линеек: а, б, г–з) 10 см; в, и) 1 см

Fig. 4. Lithological finds from the Solikamsk formation: a) radiant intergrowths of anhydrite crystals in marl; b) drying cracks in marl; c) intergrowths of gypsum crystals «gypsum rose»; d) leached gypsum crystals on the surface of wave ripples; e) wave ripples on silty sandstone; g) cross ripple; h) gliptomorphosis of silty sediment over cubes of rock salt; i) traces of crawling invertebrates (bivalves, ichinogen *Lockeia* [26]) with internal ebbs of their nuclei. Locations: a, b, d) v. Zalesnaya; e) Chusovskaya Strelka; f) Troitsa; g) st. Alabastrovo; h, i) st. 54 km railroad station. Scale bar is 10 cm (a, b, d–h) and 1 cm (c, i)

Верхнешешминская подсвита представлена глинисто-песчаной пачкой. Песчаники красновато-серые, разнозернистые, хорошо отсортированные, с карбонатным цементом, с косой, косой разнонаправленной и линзовидно-волнистой слоистостью, плотные. Залегают песчаники в виде довольно мощных линзовидных тел среди красноцветных горизонтально-слоистых аргиллитов и алевролитов. Мощность верхнешешминской подсвиты достигает 70 м. Верхнешешминская подсвита хорошо обнажена в карьере и старых медных шахтах в п. Юг, а также в карьерах вблизи п. Звёздный и в обнажении на Сибирском тракте у с. Бершеть.

В красноцветных отложениях шешминского горизонта встречаются остатки пресноводных пелеципод, остракод, рыб, остатки наземных позвоночных, а также большое количество растительных остатков в виде окаменелых и обуглившихся стволов деревьев, небольших стеблей и листьев, а также единичные находки следов ползания членистоногих (рис. 5, а–в).

В Пермском крае к отложениям шешминской свиты приурочены многочисленные проявления меди – медиистые песчаники. Залежи медных руд залегают линзообразно или гнездообразно и многоуровнево. Все медьсодержащие минералы медиистых песчаников по генетическим признакам делятся на две группы: первичные – сульфиды, самородная медь, и вторичные – водные карбонаты меди. К первой группе относятся халькопирит, халькоzin, ковеллин и др. Ко второй относится малахит и азурит. Малахит развивается исключительно за счет первичных сульфидов меди и образует конкреции, плотные скопления и рассеянную вкрапленность, а чаще всего налеты, пленки и корочки (рис. 5, г–е). Азурит, будучи постоянным спутником малахита, значительно уступает ему в степени распространения. Формы проявления азурита те же, что и у малахита. Авторами отмечается значительная приуроченность аутогенных минералов меди к скоплению растительных остатков, которые выступали своего рода геохимическим барьером, способствующим минералообразованию.

Отложения шешминской свиты согласно перекрываются терригенными породами казанского яруса. Границу их можно наблюдать вблизи города Оса и п. Усть-Нытва.

Освещенное строение пачек терригенно-карбонатного типа разреза соликамской свиты и терригенный тип разреза шешминской свиты показывает особенности осадконакопления центральной части Пермского края района города Перми.

Результаты региональной скважинной корреляции

Исследование по региональной скважинной корреляции ввиду разноранговости региональных и детальных наблюдений не ставит перед собой задачи отображения литологической цикличности, выявленной на локальном литотипном участке, а лишь дополняет представление о пространственной литофациальной изменчивости разреза уфимского яруса в Пермском Прикамье.

Анализ целесообразно начать со скважины *Белопашинская 55-ОГН*, расположенной в надсолевой

зоне ВКМКС, поскольку данные литологической интерпретации сопряжены здесь с описанием керна. Отложения соликамской свиты залегают на покровной каменной соли лунежской пачки иренской свиты кунтурского яруса (рис. 1, С; 6).

Нижнесоликамская подсвита выделяется в объеме соляно-мергельной пачки мощностью 101,5 м. Соляно-мергельные отложения в своем основании сложены базальной переходной пачкой каменной соли с ритмично залегающими прослоями глин, мощностью 18,2 м. Выше по разрезу залегают мергели, преимущественно доломитового состава, с редкими прослоями каменной соли толщиной 1,0–1,5 м, в кровле – известняки с прослойками гипса.

Верхнесоликамская подсвита представлена терригенно-карбонатной пачкой мощностью 106,4 м. Нижняя часть пачки сложена различными известняками с тонкими прослойками гипса и глин, а верхняя прикровельная часть – чередованием песчаников, глин, алевролитов и доломитов.

Шешминская свита сложена пестроцветной толщей, представленной чередованием песчаников, алевролитов и аргиллитов. В данном разрезе нижняя и верхняя части не выделены.

Таким образом, разрез уфимских отложений по этой скважине характеризует особенности строения надсолевой толщи с признаками затухающего галогениза в её нижней части и замены сульфатно-карбонатных-глинистых фаций на прибрежно-континентальные терригенные.

Скважина Висимская 21 находится в 8 км западнее скважины Белопашинская 55-ОГН. Строение уфимского разреза данной скважины связано с её расположением в своде иренского соляного поднятия. Вследствие этого пестроцветные отложения шешминской свиты подверглись эрозии и полностью отсутствуют в разрезе.

Нижнесоликамская подсвита мощностью 65 м залегает на иренской покровной каменной соли. В отличие от предыдущего разреза, она характеризуется мергельным составом без прослоев каменной соли и переходной пачки. Сложена переслаиванием мергелей, доломитов, наблюдаются тонкие прослои гипса.

Верхнесоликамская подсвита мощностью 106 м представлена классической терригенно-карбонатной пачкой: нижняя карбонатная часть (71 м) сложена известняками с прослоями мергелей и глин, верхняя терригенная (35 м) – чередованием песчаников, алевролитов и аргиллитов.

Скважина Тунеговская 169 расположена на условной границе Соликамской депрессии и Висимской моноклинали, в 14 км юго-западнее скважины Висимская 21. Мощность уфимского яруса составляет 402,2 м. Уфимские отложения представлены полным типом разреза: нижнесоликамской и верхнесоликамской подсвитами, нижней и верхней подсвитами шешминской свиты.

Нижнесоликамская подсвита мощностью 64 м также синхронизируется с соляно-мергельной толщей, поскольку в верхней её части выделяется прослой каменной соли толщиной 3,2 м.

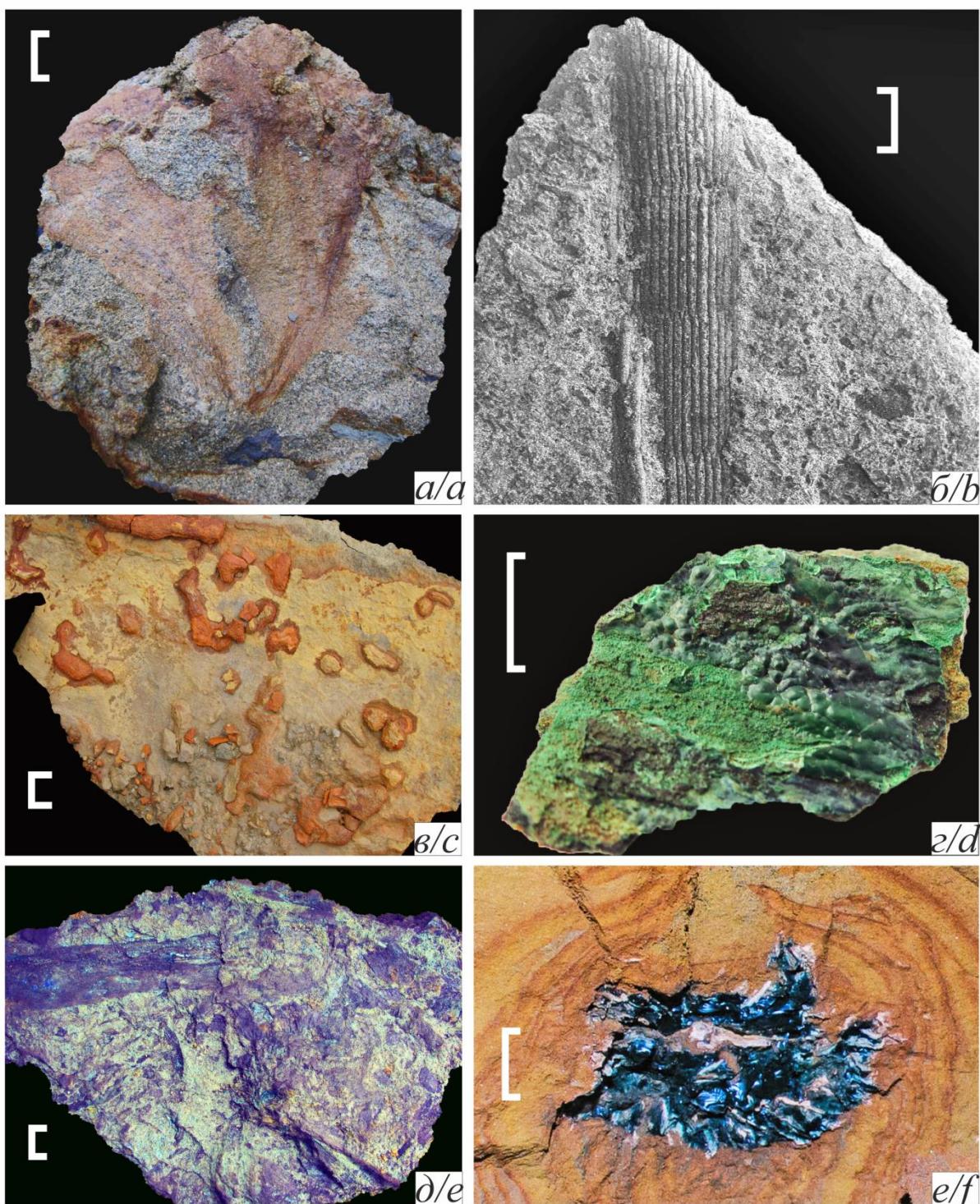


Рис. 5. Палеонтологические и литологические находки из шешминской свиты: а) отпечаток листа *Psygophyllum expansum* (Brongniart); б) отпечаток побега членистостебельного *Paracalamitina* sp.; в) следы ползания членистоногих раков на поверхности песчаника; д) растительные остатки, инкрустированные минералами меди: малахитом и азуритом; е) минерализованный минералами меди ствол в стенке карьера. Местонахождения: а, в–е) карьер Протон; б) Автодорожная выемка юго-востока г. Перми. Длина масштабной линейки 1 см

Fig. 5. Paleontological and lithological findings of the Sheshminskaya suite: a) leaf imprint of *Psygophyllum expansum* Brongniart; b) print of the shoot of the arthropod *Paracalamitina* sp.; c) traces of crawling arthropods on the surface of sandstone; d) wood mineralized by drip sedimentary minerals of copper; e) plant remains inlaid with copper minerals: malachite and azurite; f) shaft mineralized with copper minerals in the wall of the quarry. Locations: a, c–f) Proton quarry; b) Road excavation in the south-east of Perm. Scale bar is 1 cm

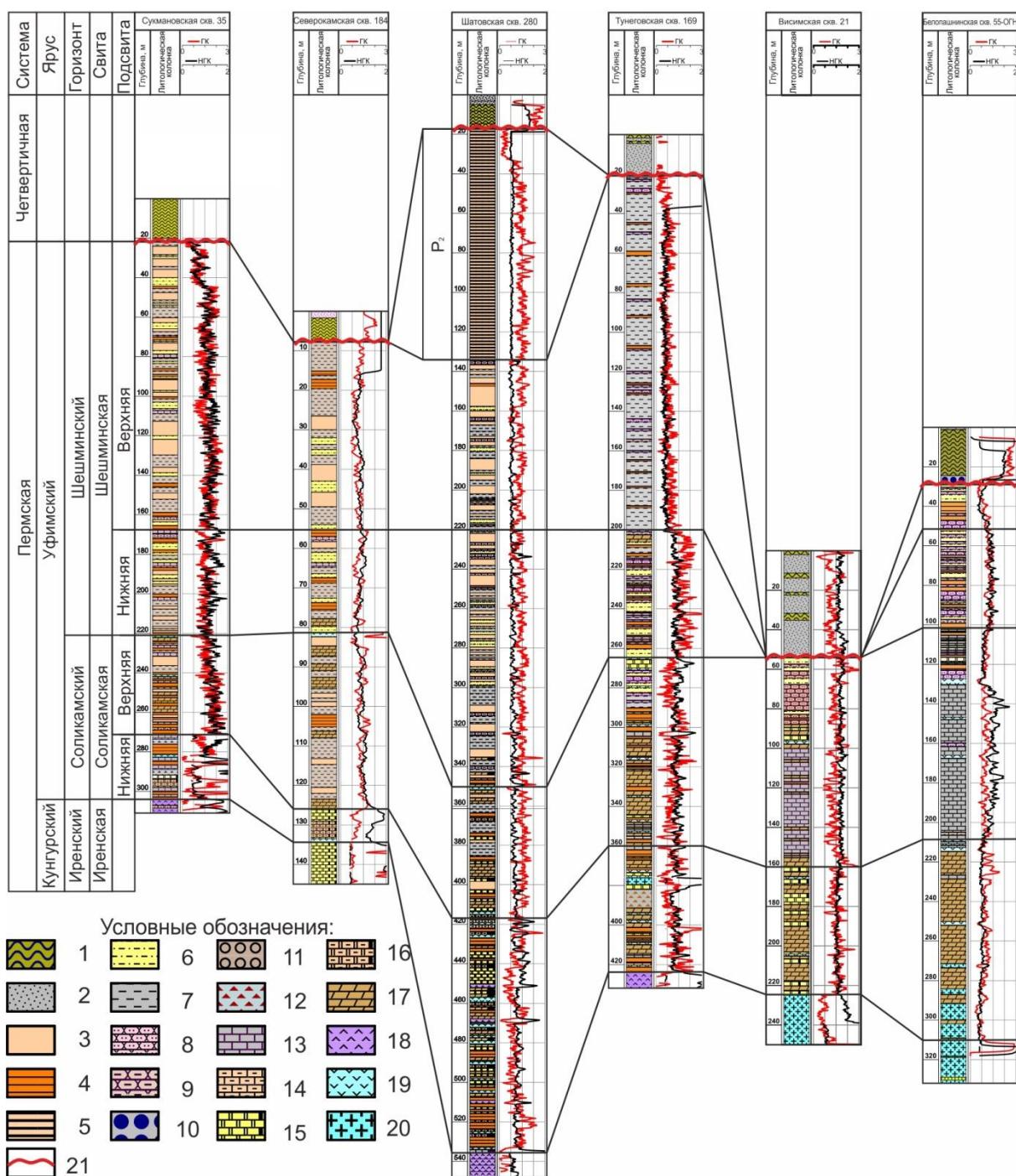


Рис. 6. Региональный субмеридиональный профиль, показывающий смену типов разреза уфимского яруса по площади. Условные обозначения: 1) суглинки; 2) мелкозернистый песок; 3) глина алевролитистная; 4) глина и аргиллит; 5) мергельно-глинистая порода; 6) алевролит; 7) алевролит глинистый; 8) песчаник; 9) песчаник глинистый; 10) галечник; 11) конгломерат; 12) известняковая брекчия; 13) известняк плотный; 14) известняк глинистый; 15) доломит; 16) доломит глинистый; 17) мергель; 18) ангидритовая порода; 19) гипсовая порода; 20) каменная соль и засолонение; 21) поверхность эрозионного размыва

Fig. 6. Regional longitudinal profile showing the change in the types of the Ufa stage over the area. Legend: 1) loam; 2) fine-grained sand; 3) silty clay; 4) clay and mudstone; 5) marl-clay rock; 6) siltstone; 7) clayey siltstone; 8) sandstone; 9) clayey sandstone; 10) pebble; 11) conglomerate; 12) limestone breccia; 13) dense limestone; 14) clayey limestone; 15) dolomite; 16) clayey dolomite; 17) marl; 18) anhydrite rock; 19) gypsum rock; 20) rock salt and salinization; 21) erosional surface

Верхнесоликамская подсвита мощностью 94,4 также сложена терригенно-карбонатной пачкой в соотношении 2/3 (карбонаты), 1/3 – терригенная часть. Нижняя карбонатная часть представлена чередованием

мергелей, известняков, доломитов и аргиллитов, верхняя сложена переслаиванием песчаников, алевролитов, аргиллитов с прослойками доломита.

Нижнешешминская подсвита представлена хорошо дифференцированным тонкослойным переслаиванием песчаников, алевролитов, и аргиллитов. В кровле свиты выделяется мергель и глинистый песчаник.

Верхнешешминская подсвита сложена большей частью глинистыми алевролитами с редкими прослоями песчаников и аргиллитов.

Скважина Шатовская 280 пробурена в центральной части Висимской моноклинали, в 33 км к юго-западу от скважины Тунеговская 169. Отложения уфимского яруса здесь перекрыты 118-метровой толщей глинистых пород казанского яруса.

Нижнесоликамская подсвита (118 м) подразделяется на несколько литологических пачек. В целом подсвита характеризуется сульфатно-карбонатно-глинистым составом. Снизу вверх последовательно залегают карбонатно-глинистая, мергельно-сульфатно-карбонатная, доломитовая пачки, а в верхней части и кровле – сульфатно-карбонатно-глинистая пачка.

Верхнесоликамская подсвита (мощность 67 м) в нижней части подразделяется на карбонатно-мергельную пачку, а в верхней – на карбонатно-глинисто-алевролитовую

Нижнешешминская подсвита вверх по разрезу представлена чередованием песчаново-глинисто-алевролитовой, глинисто-алевролитовой, а верхней части – алевролитово-песчановой пачек. Мощность подсвиты 130 м.

Верхнешешминская подсвита (85 м) условно подразделяется вверх по разрезу на две пачки. Нижняя сложена переслаиванием алевролитов, в различной степени глинистых, верхняя – чередованием алевролитов, алевролитистых глин и песчаников.

Скважина Северокамская 184 расположена в центральной части Пермского свода, на северо-восточном окончании Краснокамско-Полазненского вала, в 77 км южнее предыдущей скважины Шатовская 280. Тип разреза уфимских отложений имеет здесь сводовый характер, с сокращенной мощностью 126 м. При этом стратиграфическая полнота сохранена, выделяются все стратиграфические подразделения уфимского яруса.

Нижнесоликамская подсвита (8,3 м) залегает на иренских доломитах, четко выделяется по каротажу, в виде глинисто-доломитовой пачки (внизу глинистые доломиты, выше – чистые доломиты). В подошве залегает слой гипса толщиной 1 м.

Верхнесоликамская подсвита (41,7 м) характеризуется карбонатно-терригенным типом разреза. В нижней, 18-метровой, части залегают алевролиты с различной степенью глинистости, в подошве – пласт мергеля. Выше по разрезу наблюдается чередование мергелей, глин, алевролитов.

Нижнешешминская подсвита (29,2 м). В нижней части разреза представлена пачкой алевролитов, переслаивающихся с аргиллитами. В верхней части разреза наблюдается чередование аргиллитов, алевролитов и песчаников.

Верхнешешминская подсвита (47,4 м) подразделяется вверх по разрезу на две пачки. Нижняя сложена

переслаиванием алевролитов, различной степени глинистых, верхняя – чередованием алевролитов глинистых и аргиллитов.

Скважина Сукманская 35 находится на юго-западном замыкании Краснокамско-Полазненского вала Пермского свода, в 60 км юго-западнее скважины Северокамская 184.

Нижнесоликамская подсвита (33 м) характеризуется уменьшенной мощностью из-за стратиграфических перерывов в ходе ее седиментогенеза. Нижняя часть подсвиты сложена в основании переслаиванием известняков и аргиллитов, а выше – доломитами. Верхняя часть подсвиты имеет глинисто-известняковый состав с зонами карбонатной брекции.

Верхнесоликамская подсвита (50 м) представлена карбонатно-терригенным типом разреза. В нижней части подсвиты выделяется карбонатно-глинистая пачка, сложенная переслаиванием аргиллитов, доломитов и мергелей. Выше – терригенная пачка, представленная чередованием аргиллитов, песчаников и алевролитов.

Нижнешешминская подсвита (53,4 м). Нижняя часть подсвиты мощностью 25 м сложена глинистыми алевролитами с прослоями аргиллитов. Верхняя ее часть представлена чередованием песчаников, аргиллитов и алевролитов.

Верхнешешминская подсвита. Имеет для этого разреза увеличенную мощность (146 м) и пестрый литологический состав. В основании подсвиты залегают аргиллиты, алевролиты и песчаники. Выше по разрезу прослеживается 80-метровая толща, сложенная глинистыми алевролитами и алевролитистыми глинами с прослоями песчаника.

Выводы

1. Разрез уфимского яруса надсолевой толщи Соликамской депрессии характеризует особенности соляной тектоники этой зоны: наличие прослоев солей в нижней части соликамских отложений в мульдах и на склонах иренской соляной толщи и отсутствие таковых в сводах соляных поднятий. В целом строение надсолевой нижнесоликамской толщи отражает затухание признаков галокинеза вверх по разрезу. В сводах соляных поднятий наблюдается сокращенный (неполный) тип разреза уфимского яруса вследствие эрозии шешминских и верхнесоликамских отложений.
2. В переходных от лагунных типов разреза к прибрежно-мелководным нижнесоликамские отложения представлены мергельно-глинистой толщей, а верхнесоликамские – терригенно-карбонатными и карбонатно-терригенными фациями. Пестроцветные отложения шешминской свиты занимают уже больший мощностной интервал в объеме уфимского яруса, чем соликамские.
3. Непосредственно над соляными поднятиями, а также в зонах тектонических валов и сводовых вершин наблюдается сокращенный (сводовый) тип разреза уфимской свиты, где ее мощность уменьшается до 126 м.

4. В сводовых разрезах мощность нижнесоликамской свиты сокращена из-за наличия стратиграфических перерывов в ходе седиментогенеза, когда осушенные участки подвергались наземной эрозии. Об этом свидетельствует наличие зон внутриформационной карбонатной брекчии в разрезах нижнесоликамской подсвиты (Сукманская скв. 35, Тунеговская скв. 169).
5. В зоне развития платформенных фаций, по мере удаления скважин профиля на юго-запад, доминирующим типом разреза верхнесоликамской подсвиты является терригенно-карбонатный. Однако эта закономерность нарушается в зонах развития супралиторальных фаций, когда и нижняя карбонатная часть замещена глинистыми алевролитами и глинами алевролитистыми (скв. 184).
6. В ещё большей мере характерно преобладание озёрных фаций для шешминской свиты на юго-западе профиля (скв. 35, 184, 280). Разрез верхнешешминской подсвиты по Тунеговской скв. 169 мощностью 178,7 м полностью сложен супралиторальными фациями: глинистыми алевролитами, глинами алевролитовыми с редкими прослоями аргиллитов.

Таким образом, уфимские отложения в центральной и северо-восточной частях Пермского края отличаются большим литолого-фациальным разнообразием и изменчивостью, обусловленными как палеогеоморфологическими и тектоническими условиями уфимского века, так и особенностями их формирования в ходе седиментогенеза.

Фациальный анализ отложений соликамской свиты

Результаты фациального анализа, исследования литологического состава пород и состава макрофоссилий позволили отнести отложения нижнесоликамской подсвиты к группе открытого шельфа и изолированного шельфа (лагуны) эпиконтинентального бассейна (рис. 7, а), а породы верхнесоликамской подсвиты относятся к группе осадков приливно-отливной терригенной отмели (рис. 7, в). Далее по тексту авторы приводят описание диагностированных в разрезе фаций.

Открытый шельф. Относительно глубокая сублитораль. Фация представлена микрослоистыми известковистыми аргиллитами, микрокристаллическими известняками (мадстоунами) с прослоями аргиллитов, породами битуминизированными, с характерным запахом сероводорода при раскальвании породы. Из органических остатков встречаются лишь фрагменты рыб. Осадконакопление происходило в условиях слабой и весьма слабой гидродинамики, относительно больших глубин (более 30 м), нормальной солености при привносе глинистого материала, иногда придонной аноксии [29–31].

Сублиторали со спокойной придонной гидродинамикой вод. Фация представлена известняками, доломитами и мергелями со структурой мадстоун и вакстоун, неправильно- и тонко-микрослоистыми. Из органических остатков встречаются остракоды и редкие фрагменты рыб. Осадконакопление происходило в

условиях спокойной гидродинамики, иногда доходя до застойных вод, нормальной солёности, на умеренных глубинах ниже базиса нормальных волн [32].

Сублиторали с активной придонной гидродинамикой вод. Фация представлена известняками и доломитами со структурами пакстоун и оолитовый грейнстоун, со слабозаметной мелкой косой и косой разнонаправленной слоистостью. Из органических остатков встречаются угловато-окатанные фрагменты древесины, пелециподы. Осадконакопление происходило в условиях умеренной и активной гидродинамики, нормальной солёности, на незначительных глубинах

Карбонатная литораль. Фация представлена доломитами двух структурных типов: микробиальными строматолитовыми биндстоунами, фреймстоунами и мадстоунами. Карбонатная литораль по типу строматолитов подразделена на нижнюю литораль – доломиты с крупно-столбчатыми и желваковыми строматолитовыми фреймстоунами, и верхнюю – доломиты с пластовыми строматолитами структуры биндстоун. Для пород характерна органогенная слойчатость, иногда с желваками ангидрита. Мадстоуны литорали тонкослоистые, микрокристаллические. Для верхней литорали характерны трещины усыхания, глиптоморфозы и более интенсивная сульфатизация. Из органических остатков встречаются остракоды, пелециподы, фрагменты стволов и отпечатки листьев растений. Отличительной особенностью баундстоунов (фреймстоунов) является постепенный переход от крупно-желваковых к крупно- и мелко-столбчатым формам, что связано с регрессией и выходом в супралиторальные условия. Формирование осадков происходило в условиях крайнего мелководья, при периодических суточных колебаниях уровня моря, с периодически меняющейся соленостью [33–35].

Береговая себха. Фация представлена желваковыми ангидритами с разнообразными реликтовыми включениями доломитов и мергелей. Отложения формировались в условиях субаэральной равнины, при редких высоких приливах и штормах, затапливающих супралитораль. В результате интенсивного испарения поровых вод и повышения концентрации солей в подповерхностных слабо литифицированных осадках происходило образование и разрастание сульфатных желваков [36].

Элювиальный горизонт. Породы фации представлены маломощными слоями карбонатных брекчий и конгломератов. Обломки от угловатых до окатанных, сцепментированные глинисто-сульфатно-карбонатным материалом. Формирование происходило в периоды снижения относительного уровня моря и выхода карбонатных осадков в условия субаэральной экспозиции. Зачастую поверх них накладывалась себха [37, 38].

Изолированный шельф (лагуна) – под данным определением авторы понимают полностью изолированный, лишенный привноса свежей морской воды из океана Цанталасса участок мелководно-морского бассейна, от Прикаспийской впадины до побережья Печорского и Баренцева моря, в районе которого под действием аридного климата шло активное испарение, происходила садка сульфатов.

Лагуна эвапоритовая. Фация представлена ангидритами от молочно-белых с голубоватым оттенком до голубовато-светло-серых, разнокристаллическими, от мелкокристаллических до крупно-желваковых с включениями и волнистыми прерывистыми прожилками серого и темно-серого глинисто-алевритового материала и доломита. Размеры желваков в пределах пачек имеют

тенденцию к направленным изменениям: снизу вверх по мере сокращения содержания глинисто-терригенного и доломитового материала их размерность увеличивается. Формирование осадков происходило в условиях спокойной гидродинамики, затрудненном водообмене с открытый морским бассейном, при увеличенной солености и интенсивном испарении [39–41].

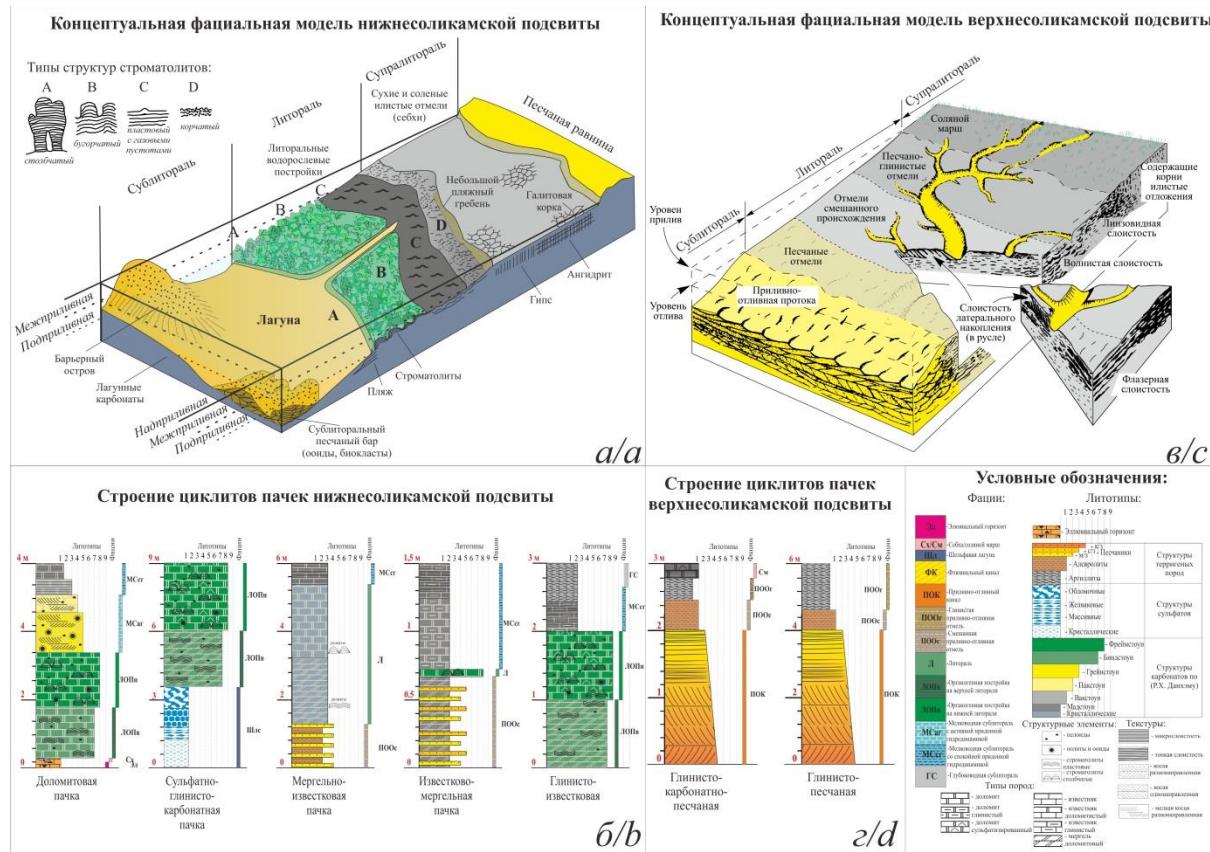


Рис. 7. Седиментологические модели с примером строения циклов для нижнесоликамской (а, б) и верхнесоликамской (в, г) подсвиты: а) по Gerhard Einsele [20]; в) по Roger Walker [29] с изменениями авторов

Fig. 7. Sedimentation models with an example of the structure of cycles for the Lower Solikamsk (a, b) and Upper Solikam (c, d) subformation: a) by Gerhard Einsele [20]; c) by Roger Walker [29] modified by the authors

Приливно-отливная отмель

Приливно-отливный канал. Фация представлена песчаниками разнозернистыми, с карбонатным цементом, плохо сортированными, с разнонаправленной косой и неправильной слоистостью, и глинисто-алевритовыми интракластами. Органические остатки представлены углефицированным растительным шламом. Накопление осадков происходило на мелководье при ритмично изменяющейся направленности и интенсивности гидродинамики приливно-отливных процессов [42].

Приливно-отливная отмель. Фация представлена тонкослоистыми алевритистыми песчаниками и песчанисто-глинистыми алевролитами с тонкими прослойками, и прожилками алевритистых аргиллитов. В зависимости от преобладающей гранулометрической фракции фация подразделяется на субфации: 1) песчаная приливно-отливная отмель (преобладают прослои песчаников); 2) смешанная приливно-отливная отмель (прилизительно равное соотношение песча-

ной и алевритовой составляющей); 3) илистая приливно-отливная отмель (преобладание алевритового материала). В породах встречается углефицированный растительный шлам, фрагменты листьев и стеблей высших растений. Накопление осадков приливно-отливных отмелей происходило на мелководье при ритмично изменяющемся воздействии приливно-отливных процессов, перераспределяющих материал, привнесенный распределительными каналами дельты. Соленость воды периодически менялась [43].

Приливно-отливной мари представлен известняками глинистыми с прослойями и примесью песчано-глинистого материала, со структурой мадстоун, с частыми горизонтами элювия, с мелкими желваками и слоями ангидрита, с мелкими ризокрециями наземных растений. Осадки формировались в условиях очень слабой гидродинамики с ритмичными суточными проявлениями приливно-отливных процессов, изменчивой соленостью, частыми периодами субаэральной экспозиции [44].

Фациальный анализ отложений шешминской свиты

В раннешешминское время, при трансгрессии моря, происходило формирование аллювиально-дельтового комплекса. Большая часть изучаемой территории представляла собой субаквальную часть дельтового побережья. В рамках данной статьи перечисления всего множества фаций данного комплекса не представляется возможным. Далее по тексту дается краткая характеристика условий осадконакопления.

Аллювиально-дельтовый комплекс

Условия, в которых отлагались осадки, периодически менялись. При понижении базиса эрозии большая часть территории осушалась. Реки, стекающие со стороны Урала, выходили на равнину и создавали своими руслами глубокие врезы в ранее накопленных отложениях. При начинающемся повышении базиса эрозии эрозионные ложбины заполнялись косослоистыми песчаниками, к которым, при высокой скорости течения, присоединялись линзы конгломерата. При дальнейшем повышении базиса эрозии замедлялось течение рек, русловые врезы заполнялись песчаными осадками, полностью слагающими их к моменту наступления на сушу водного бассейна. Песчаный материал некоторое время продолжал поступать в прибрежно-морские зоны и незатопленного еще участка русла, образуя дельтовый вынос, зачастую выпуклую часть песчаной линзы. Реки образовывали старичные озера, которые испарялись, оставляя после себя сульфатизированные терригенные отложения. Дальнейшее повышение базиса эрозии в начале позднешешминского времени оттеснило дельтовую область на восток, и в рассматриваемом районе начиналось накопление дельтовых песчаных осадков (подводная часть дельты).

Выходы. Таким образом, отложения нижнесоликамской подсвиты формировались в условиях открытого шельфа и частично изолированного шельфа (лагуны), а породы верхнесоликамской подсвиты – в условиях приливно-отливной терригенной отмели. В это время господствовал аридный климат, литологические признаки которого представлены в предыдущем разделе. Представлены концептуальные седиментологические модели, показано строение циклов. Важная смена условий осадконакопления фиксируется подошвой верхнесоликамской подсвиты, изученной в разрезе 54 км ГЖД. Побережье было вытянуто с севера на юг. Поступление терригенного материала происходило с палео-Урала с востока на запад в современном положении.

Сложность разреза красноцветной толщи шешминской свиты и многократное переслаивание литологически и фациально-различных пачек слоев указывает, что в шешминское время многократно изменились физико-географические условия. То большая часть или даже вся область становилась низменной равниной с многочисленными текущими по ней реками, то в результате кратковременной трансгрессии моря ее заливали воды повышенной солености с формированием в старичных озерах сильно загипсованных глин и алевролитов. Большие объемы поступаю-

щих воды в условиях аридного климата могли сильно повысить влажность, что способствовало расселению растений. Возможно, повышенное содержание железа и меди также связано с процессами коагуляции этих элементов из раствора в результате смешения пресных и соленных вод, что характерно для субаквальной части дельты.

Секвенс-стратиграфическое строение

Разрез уфимского яруса разделен на два секвенса четвертого порядка (рис. 2).

Секвенс SQ1 (нижнесоликамская подсвита). В подошве секвенса выделяется стратиграфическое несогласие. Подошва окраинно-шельфового тракта (ОШТ) проведена по контакту сульфатов лунежской пачки иренской свиты кунгурского яруса и вышележащей доломитовой пачки нижнесоликамской подсвиты уфимского яруса, изученной авторами в цоколе третьего уступа Чумкасского карьера (рис. 8, а). На карстованной эрозионной поверхности сульфатов залегает разнообломочная брекчия карбонатных пород со структурой мадстоун и строматолитовый баундстоун с оолитовым и микритовым заполнением, с желваками ангидрита и гипса (рис. 8, б–г). Размер обломков от первых сантиметров до 10 см (рис. 8, д, е). Таким образом, ОШТ имеет проградационное строение и представлен сульфатно-карбонатной брекчией супралиторали (рис. 2).

Трансгрессивная поверхность (ts) может быть проведена по кровле брекчии в подошве строматолитовых баундстоунов. По ней происходит смена пакета парасеквенса на ретроградационный. Ретроградационное строение ТСТ подтверждается углубляющейся вверх по разрезу последовательностью фаций, изученных в пачках нижнесоликамской подсвиты, снизу вверх: супралитораль → литораль → сублитораль → глубокая сублитораль → мелководная сублитораль → литораль → супралитораль/приливно-отливная глинисто-терригенная отмель (рис. 7, б).

Поверхность максимального затопления (msf) может быть проведена в подошве глинисто-известковистой пачки нижнесоликамской подсвиты по смене ретроградационного пакта парасеквенса на аградационный. ТВС имеет аградационное строение и представлен карбонатно-глинистыми отложениями сублиторали.

Секвенс SQ2 объединяет верхнесоликамскую подсвиту и шешминскую свиту. Подошва секвенса фиксирует стратиграфическое несогласие. Подошва ТНС и ТСТ проведена по контакту глинисто-известковой пачки и вышележащей аргиллито-известково-песчаной пачки в разрезе «54 км ГЖД» (рис. 9, а). Для очистки границы была применена тяжелая техника (рис. 9, б). Ниже границы секвенса наблюдаются карбонаты литорали, перекрытые глинистыми терригенно-карбонатными породами сублиторали. На них эрозионно залегают массивные крупно-среднезернистые песчаники приливно-отливных каналов с косой разнонаправленной слоистостью (рис. 9, в). Неразделенные ТНС и ТСТ представлены глинисто-песчаными осадками приливно-отливной

отмели и имеют в общем ретроградационное строение (пачки верхнесоликамской подсвиты) (рис. 7, г).

Отложения трактов залегают в верхней части склона разреза «54 км ГЖД» (рис. 9, г).

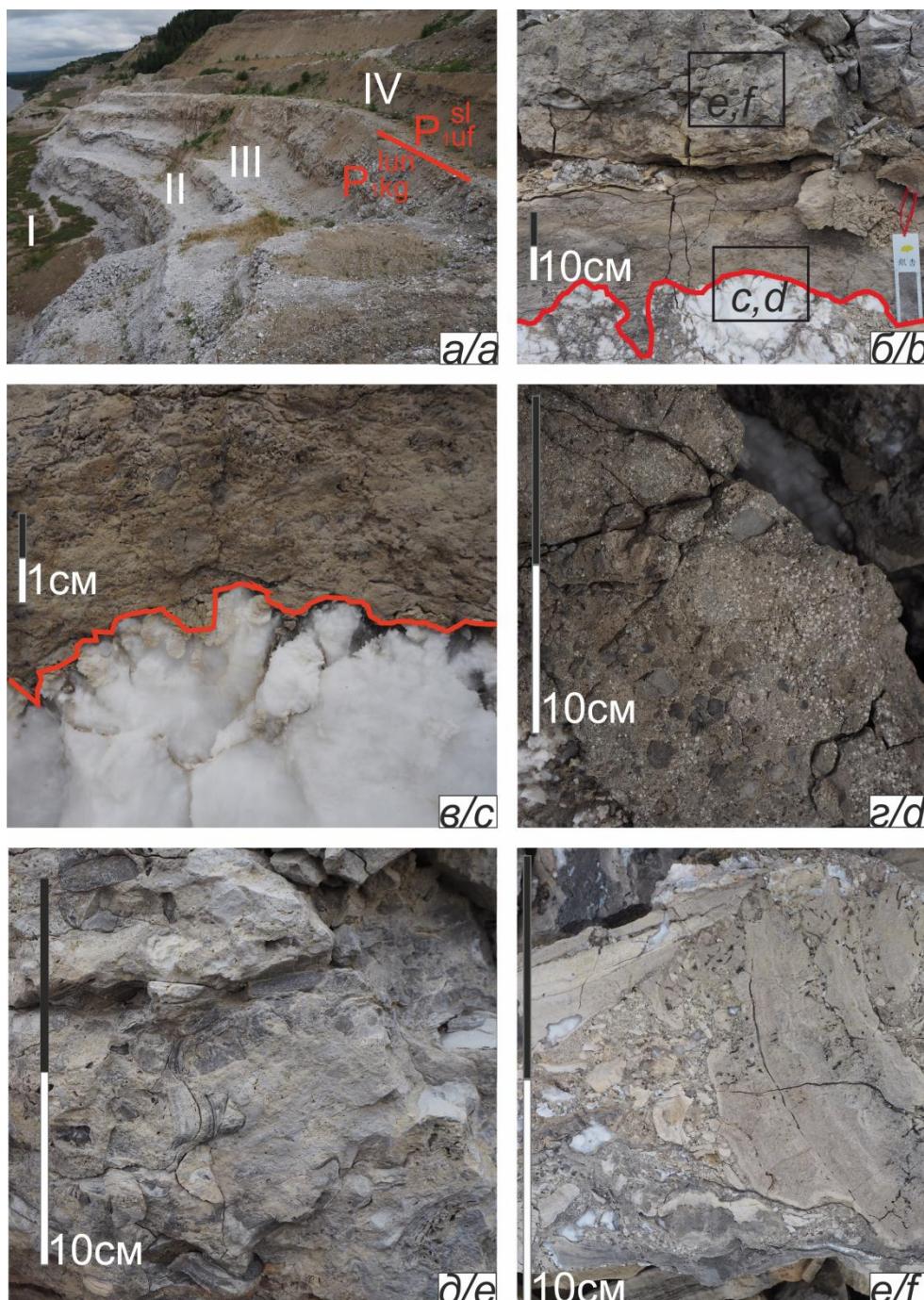


Рис. 8. Фототаблица границы кунгурского и уфимского яруса в разрезе Чумкасский карьер: а) местоположение границы в цоколе III уступа; б) контакт ангидритов лунежской пачки иренской свиты кунгурского яруса и вышележащих карбонатов соликамской свиты уфимского яруса. Квадратами выделены участки, которые рассматриваются далее; в) контакт ангидритов лунежской пачки и карбонатной брекчии; г) разнообломочная карбонатная брекчия с оoidным и микритовым заполнением; д) карбонатная брекчия, состоящая из обломков строматолитовых баундстоунов; е) карбонатная брекчия разнообломочная, с обломками с реликтовой структурой баундстоун и мадстоун, с сульфатным цементом

Fig. 8. Photo table of the boundary between the Kungur and Ufa stages in the section of the Chumkassky quarry: a) location of the border in the base of the III ledge; b) contact of anhydrites of the Lunezhskaya Member of the Irenskaya Formation of the Kungurian stage and the overlying carbonates of the Solikamskaya Formation of the Ufa stage. Sections are marked with squares, which are considered below; c) contact of anhydrites of the Lunezhskaya member and carbonate breccia; d) mixed-clastic carbonate breccia with ooid and micritic filling; e) carbonate breccia consisting of stromatolite boundstones; f) carbonate breccia of different detrital type with fragments with relict boundstone and madstone structure, with sulfate cement



Рис. 9. Фототаблица границы нижне- и верхнесоликамской подсвиты уфимского яруса в разрезе «54 км ГЖД»:
а) положение границы в разрезе; б) расчистка границы тяжелой техникой; в) фото границы с схематической зарисовкой литологии; г) вышележащие карбонатно-терригенные отложения верхнесоликамской подсвиты

Fig. 9. Photo table of the boundary of the Lower and Verkhnesolikamsk subformation of the Ufa stage in the section «54 km railroad station»: a) position of the border in the section; b) clearing the border with heavy equipment; c) photo of the boundary with a schematic sketch of lithology; d) overlying carbonate-terrigenous deposits of the Verkhnesolikamsk subformation

Поверхность максимального затопления (msf) может быть проведена в подошве песчано-глинистой пачки нижнешешминской подсвиты по смене ретроградационного пакта парасеквенса на аградационно-проградационный. Отложения ТВС представлены аллювиально-дельтовым комплексом, проградирующим в западном направлении.

Граница Sb2 проведена по кровле мелководно-морских мергелей, которые эрозионно перекрываются песчаниками казанского возраста. Тем самым на границе фиксируется и стратиграфическое несогласие (рис. 2).

Выводы. Таким образом, первый секвенс, соответствующий объёму нижнесоликамской подсвиты, показывает переход от супралиторальных к сублиторальным фациям, свидетельствует о трангрессии эпиконтинентального морского бассейна. Второй секвенс, выделенный в объёме верхнесоликамской подсвиты и шешминской свиты, демонстрирует начало регрессии моря, способствовавшей активной проградации приливно-отливного глинисто-терригенного комплекса в бассейн. Данный этап является началом формирования красноцветного терригенного комплекса пермской системы.

Заключение

В результате исследований авторами приведено детальное описание вещественного состава, особенностей строения разреза соликамской и шешминской свит. Освещенное строение пачек терригенно-карбонатного типа разреза соликамской свиты и терригенный тип разреза шешминской свиты показывают особенности осадконакопления центральной части Пермского края района города Перми.

Изученный терригенно-карбонатный тип разреза соликамской свиты отражает важный этап перехода от пермских эвапоритов к красноцветной терригенной формации. Разрез разделен на два секвенса четвертого порядка.

Таким образом, описан важный этап развития пермского периода: окончательный переход от мелководно-морского к континентальному осадконакоплению. Известно, что в нижней части уфимского яруса, в нижнесоликамской подсвите, ещё встречаются руководящие формы фауны кунгурского возраста, однако проведенные литологические исследования показали переходный характер сульфатно-карбонатно-мергельных отложений данного комплекса, не позволяющий синхронизировать его с разрезом

валидного кунгурского яруса, как и вышележащие терригенно-карбонатные и терригенные пачки уфимского яруса.

По мнению авторов, уфимский ярус должен относиться к среднему отделу пермской системы.

Авторы выражают благодарность за консультации и координацию полевых работ преподавателям Пермского государственного национального исследовательского университета: Раисе Андреевне Лядовой и Анатолию Сергеевичу Сунцеву. Ценные смысловые и редакционные замечания доктора геолого-минералогических наук, профессора РАН Сергея Владимировича Наугольных помогли улучшить содержание статьи.

Памяти нашего учителя посвящается

В начале 2000-х гг. в одной из школ на окраине Перми начал работать геологический кружок при кабинете

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чувашов Б.И. Кунгурский ярус пермской системы (проблемы выделения и корреляции) // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 1997. – Т. 5. – № 3. – С. 10–28.
2. Голубев В.К. Стратиграфическая и геосторическая шкалы: к вопросу о модернизации общей стратиграфической шкалы пермской системы // Структура и статус Восточно-Европейской стратиграфической шкалы пермской системы, усовершенствование ярусного расчленения верхнего отдела пермской системы общей стратиграфической шкалы: Доклады всероссийского совещания. – Казань: КГУ, 2004. – С. 3–6.
3. Котляр Г.В., Голубев В.К., Силантьев В.В. Общая стратиграфическая шкала пермской системы: современное состояние // Общая стратиграфическая шкала России: состояние и перспективы обустройства. – М.: ГИН РАН, 2013. – С. 171–179.
4. Наугольных С.В. Новые мужские репродуктивные органы голосеменных *Permotheca colovratica* sp. nov. из пермских отложений Урала // Палеонтологический журнал. – 2013. – № 1. – С. 91–102.
5. Наугольных С.В. Юговская флора Среднего Приуралья // Палеэкология. Методологические основы, фактологический потенциал, применение в музейных экспозициях. – М.: Изд-во «Медиа-Гранд», 2017. – С. 45–74.
6. Тимофеев В.Д. Горнозаводское кольцо Прикамья. Путеводитель-справочник по горно-геологическим памятникам пермского края. – Екатеринбург: Изд-во «Издательские решения», 2017. – 305 с.
7. Геологические памятники Пермского края. Энциклопедия / под ред. И.И. Чайковского. – Пермь: Изд-во «Книжная площадь», 2009. – 616 с.
8. Стратиграфический словарь СССР (карбон, пермь). – Л.: Недра, 1977. – 535 с.
9. Структурная геология и геологическое картирование. Геологическое строение района г. Перми / А.С. Сунцев, З.А. Леонова-Бендровская, М.И. Денисов, И.И. Черткова. – Пермь: ПГУ, 2000. – 104 с.
10. Лозовский В.Р., Миних М.Г., Грунт Т.А. Уфимский ярус восточно-европейской шкалы: статус, валидность, корреляционный потенциал // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2009. – Т. 17. – № 6. – С. 46–58.
11. Стратиграфический кодекс России. Издание третье, исправленное и дополненное. – СПб.: ВСЕГЕИ, 2019. – 96 с.
12. Копнин В.И. Геологические экскурсии по окрестностям городов Перми и Кунгура. – Пермь: ПГТУ, 1993. – 54 с.
13. Сунцев А.С. Соликамский горизонт в окрестностях Перми // Пермская система: стратиграфия, палеонтология, палеогеография, геодинамика и минеральные ресурсы: материалы конференции, посвящённой 170-летию со дня открытия пермской системы. – Пермь, 2011. – С. 205–208.
14. Силантьев В.В. Палеомутель (неморские двустворки) соликамского горизонта Соликамской впадины // Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел геологии. – 1995. – Т. 70. – № 5. – С. 73–82.
15. Силантьев В.В. Соликамский горизонт Пермского Приуралья // Стратотипы и опорные разрезы Поволжья и Прикамья. – Казань: Изд-во «Экоцентр», 1996. – С. 13–55.
16. Наугольных С.В. Юговская флора (уфимский ярус, верхняя пермь) Приуралья // Проблемы региональной геологии: музейный ракурс. – М.: Изд-во «Акрополь», 2004. – С. 168–172.
17. Наугольных С.В. Пермские флоры Урала // Труды ГИН РАН Выпук 580. – М.: ГЕОС, 2007. – 400 с.
18. Наугольных С.В. Литвинова Т.В. Строматолиты из пермских отложений Пермского Приуралья: новый форм-род *Alebastrophyton Naug. et Litvinova, gen. Nov* // Палеонтология в музейной практике. – М.: Изд-во «Медиа-Гранд», 2014. – С. 33–43.
19. Калинина Т.А. Литология нижнепермских карбонатных и сульфатных эвапоритов района «классического» Кунгура Пермский край) // Вестник Пермского университета. Геология. – 2015. – № 3 (28). – С. 6–27.
20. Einsele G. Sedimentary basins: Evolution, facies and sediment budget. – Heidelberg: Springer-Verlag, 2000. – 792 p.
21. Posamentier H.W., Allen G.P. Siliciclastic sequence stratigraphy: concepts and applications // SEPM, Concepts in Sedimentology and Paleontology 1999. – V. 7. – 210 p.
22. Schreiber B.S., El Tabakh M. Deposition and early alteration of evaporates // Sedimentary. – 2000. – V. 47. – P. 215–238.
23. Warren J.K. Evaporites: sediments, resources and hydrocarbons. – Berlin: Springer-Verlag, 2006. – 1035 p.
24. Маслов А.В. Осадочные породы: методы изучения и интерпретация полученных данных. – Екатеринбург: УГГУ, 2005. – 289 с.
25. Dunham R.J. Classification of carbonate rocks according to deposition texture // Classification of Carbonate rocks. – Tulsa: Simposium Amer. Assoc. Petrol. Geol. Mem, 1962. – P. 108–121.
26. Radley J.D., Barker M.J., Munt M.C. Bivalve trace fossils (*Lockeia*) from the Barnes High Sandstone (Wealden Group, Lower Cretaceous) of the Wessex Sub-basin, southern England // Cretaceous Research. – 1998. – V. 19. – P. 505–509.
27. Плюснин А.В. Левшинская пачка шешминского горизонта юго-восточной окраины г. Перми // Пермская система: стратиграфия, палеонтология, палеогеография, геодинамика и минеральные ресурсы. – Пермь: Изд-во Пермского университета, 2011. – С. 164–167.
28. Плюснин А.В. Таксономический состав ископаемой флоры из местонахождения 30 км и Протон (шешминской горизонт, уфимский ярус; Пермский край) // Палеонтология и эволюция биоразнообразия в истории Земли. – М.: Изд-во ГЕОС, 2012. – С. 63–70.
29. Control of sea level change / A.G. Plint, N. Eyles, C.H. Eyles, R.G. Walker // Facies models: response to sea level change. – Canada: Geological Association of Canada, 1992. – P. 15–25.
30. Kavinate S., Udachachon M., Fontaine H.L. Stratigraphy and Palaeontology of mid-Carboniferous Sequences at Phu Bo Bit in Loei Province, Thailand // Annales De Paleontologie. – 2019. – V. 105. – P. 191–199.

географии. Занятия с детьми вели Работа Людмила Алексеевна, географ по образованию, геолог по призванию и учитель от бога. Человек очень увлеченный естественными науками. В рамках геологического клуба ребята начали активно ездить по окрестностям города, знакомясь с породами пермской системы, в частности уфимского яруса. Школьными геологическими маршрутами обошли авторы отложения соликамской и шешминской свиты. Именно в то время авторами были сделаны многие уникальные открытия местонахождений уфимской флоры и медной минерализации. Благодаря своему учителю именно с медистых песчаников началась любовь к геологии. За более чем 15 лет Людмила Алексеевна для своих ребят стала второй мамой, наставником и советником по многим вопросам. Через нее прошло несколько сотен ребят, которые хоть и не все пошли по геологическому пути в дальнейшем, но любовь к природе, к Земле останется в их сердцах навсегда.

31. Depositional model for a salinized lacustrine basin: the Permian Lucaogou Formation, Jimnar Sag, Junggar Basin, NW China / Y. Yang, L. Qiu, M.W. Wan, X. Jia, Y. Cao, D. Lei, C. Qu // Journal of Asian Earth Sciences. – 2019. – V. 178. – P. 81–95.
32. Sedimentary dynamics of a subtropical tidal flat sheltered inside a coastal channel (Araçá Bay, SE Brazil) / J. Alcántara-Carrió, M.M. Mahiques, S.C. Goya, A. Fontán-Bouzas // Ocean & Coastal Management. – 2017. – V. 164. – P. 32–41.
33. The biogeomorphology of Shark Bay's microbialite coasts / T.E. Morris, P.T. Visscher, M. O'Leary, P. Fearns, B. Collins // Earth-Science Reviews. – 2020. – V. 205. – P. 102921–103173.
34. Microbialite fields developed in a protected rocky coastline: The shallow carbonate ramp of the Aptian Romualdo Formation (Araripe Basin, NE Brazil) / F.G. Varejão, F.T. Fuersich, L.V. Warren, S.A. Matos, M.G. Rodrigues, M.L. Assine, A. Sales, M.G. Simões // Sedimentary Geology. – 2019. – V. 389. – P. 103–120.
35. Stratigraphic relationships between shallow-water carbonates and primary gypsum insights from the Messinian succession of the Sorbas Basin (Betic Cordillera, Southern Spain) / M. Roveri, S. Lugli, V. Manzi, M. Reghizzi, F.P. Rossi // Sedimentary Geology. – 2020. – V. 404. – P. 1617–1637.
36. Middle Triassic evaporite sedimentation in the Catalan basin: implications for the paleogeographic evolution in the NE Iberian platform / F. Ortí, J.M. Salvany, L.F. Rosell, X.P. Castelltort, M. Inglés, E. Playà // Sedimentary Geology. – 2018. – V. 374. – P. 158–178.
37. Wright V.P. Paleosols in shallow marine carbonate sequences // Earth-Science Reviews. – 1994. – V. 35. – P. 367–395.
38. Fu Q. Characterization and discrimination of paleokarst breccias and pseudobreccias in carbonate rocks: Insight from Ordovician strata in the northern Tarim Basin, China // Sedimentary Geology. – 2019. – V. 382. – P. 61–74.
39. Soto J.I., Flinch J.F., Tari G.C. Permo-Triassic basins and tectonics in Europe, North Africa and the Atlantic Margin // Tectonics and Hydrocarbon Potential. – 2017. – V. 1. – P. 3–41.
40. Strohmenger C., Voigt E.B., Zimdars J. Sequence stratigraphy and cyclic development of Basal Zechstein carbonate-evaporite deposits with emphasis on Zechstein 2 off-platform carbonates (Upper Permian, Northeast Germany) // Sedimentary Geology. – 1996. – V. 102. – P. 33–54.
41. Warren J.K. Evaporites through time: tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits // Earth-Science Reviews. – 2010. – V. 98. – P. 217–268.
42. Lageweg W.I., Feldman H. Process-based modelling of morphodynamics and bar architecture in confined basins with fluvial and tidal currents // Marine Geology. – 2018. – V. 398. – P. 35–47.
43. Facies associations, detrital clay grain coats and mineralogical characterization of the Gironde estuary tidal bars. A modern analogue for deeply buried estuarine sandstone reservoirs / M. Virolle, H. Féniès, B. Brigaud, R. Bourillot, E.J. Portier, P. Patrier, D. Beaufort, I. Jalón-Rojas, H. Derriennic, S. Miska // Marine and Petroleum Geology. – 2020. – V. 114. – P. 104225–104232.
44. Dai-du F., Yuan W., Min L. Classifications, sedimentary features and facies associations of tidal flats // Journal of Palaeogeography. – 2013. – V. 2. – P. 66–80.

Поступила 09.12.2020 г.

Информация об авторах

Плюснин Алексей Владимирович, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет.

Сулима Александр Иванович, аспирант, Пермский государственный национальный исследовательский университет.

Тимофеев Владислав Дмитриевич, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет.

Коваль Дмитрий Валерьевич, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет.

Дементьева Ксения Владимировна, студентка магистратуры, Пермский государственный национальный исследовательский университет.

UDC 551.31: 551.736.1 (470.53)

LITHOLOGICAL-FACIAL STRUCTURE OF THE UFA SEDIMENTS IN THE CENTRAL PART OF THE PERM KRAI

Alexey V. Plyusnin¹,
A.V.Plyusnin@mail.ru

Alexander I. Sulima¹,
super.sulima2013@yandex.ru

Vladislav D. Timofeev¹,
immrill@yandex.ru

Dmitry V. Koval¹,
koval0806@yandex.ru

Ksenia V. Dementyeva¹,
demksevla@yandex.ru

¹ Perm State National Research University,
15, Bukirev street, Perm, 614068, Russia.

The relevance of the study is caused by the need to clarify the lithological-facies and sequence-stratigraphic structure of the sediments of the Uralian section of the Permian system. Today, there is a problem of the stratigraphic position and independence of the Ufa stage. Over the past three decades, researchers have expressed various assumptions about changes in the volumes of the longline. Due to the peculiarities of sedimentation, the main biostratigraphic groups for the Volga-Kama region are: ostracods, pelecypods, spores and pollen, plant remains, fragments of fish and vertebrates, the distribution intervals of which are limited by the boundaries of facies zones. Hence, there is a limitation of biostratigraphic methods, due to which researchers have not been able to clearly define the boundaries and volume of the stage until now.

Purpose: division of sediments into fourth order sequences and clarification of the lithological-facies structure.

Objects: geological sections and oil wells in the central part of the Perm region.

Methods: geo-mapping of geological sections; borehole correlation; lithological-facies description; paleogeographic reconstructions.

Results. Correlation of the most typical sections helped the authors describe the structure, material composition and build a composite section of the Ufa stage. The submeridional profile for the studied wells made it possible to show a change in the types of the section over the area from the maximum thickness in the area of the Solikamsk and Visim depression to the normal platform part of the Perm territory. In the section of the Ufa stage, two fourth-order sequences have been identified. The first sequence corresponds in volume to the Lower Solikam sub-formation. The second sequence is identified in the volume of the Verkhnesolikamsk subformation and Sheshminskaya formation. Stratigraphic unconformities with signs of subaerial exposure were recorded at the border of the Kungurian and Ufa stages and the lower and upper Solikamsk subformation.

Key words:

Stratigraphy, Permian system, Ufa stage, sequence stratigraphy, lithofacies variability.

The authors thank Raisa Andreevna Lyadova and Anatoly Sergeevich Suntsev, the teachers of the Perm State National Research University, for consultation and coordination of field work. Valuable semantic and editorial remarks of Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Professor of the Russian Academy of Sciences Sergei Vladimirovich Naugolnykh helped to improve the content of the article.

REFERENCES

- Chuvashov B.I. Kungurian stage of the Permian system (problems of isolation and correlation). *Stratigraphy. Geological correlation*, 1997, vol. 5, no. 3, pp. 212–230. In Rus.
- Golubev V.K. Stratigraficheskaya i geoistoricheskaya shkaly: k voprosu o modernizatsii obshchey stratigraficheskoy shkaly permskoy sistemy [Stratigraphic and geohistorical scales: on the issue of modernization of the General stratigraphic scale of the Permian system]. *Doklady vserossiyskogo soveshchaniya. Struktura i status Vostochno-Evropeyskoy stratigraficheskoy shkaly permskoy sistemy, usovershenstvovanie yarusnogo raschleneniya verkhnego otdela permskoy sistemy obshchey stratigraficheskoy shkaly* [Reports of the All-Russian meeting. The structure and status of the East European stratigraphic scale of the Permian system, improvement of the tiered dissection of the upper section of the Permian system of the general stratigraphic scale]. Kazan, Kazan State University Publ., 2004. pp. 3–6.
- Kotlyar G.V., Golubev V.K., Silantiev V.V. Obshchaya stratigraficheskaya shkala permskoy sistemy: sovremennoe sostoyanie [General stratigraphic scale of the Permian system: current state of affairs]. *Obshchaya stratigraficheskaya shkala Rossii: sostoyanie i perspektivy obustrojstva* [General stratigraphic scale of Russia: state and prospects of development]. Moscow, GIN RAS Publ., 2013, pp. 171–179.
- Naugolnykh S.V. New male reproductive organs of gymnosperms *Permotheaca colovratica* sp. nov. from Permian deposits of the Urals. *Paleontologichesky zhurnal*, 2013, vol. 1, pp. 91–102. In Rus.
- Naugolnykh S.V. Yugovskaya flora Srednego Priuralya [Yugovian flora of the Middle Cis-Urals]. *Paleoekologiya. Metodologicheskie osnovy, faktologicheskiy potentsial, primenie v muzeynykh ekspoziciyakh* [Palaeoecology. Methodological basis, factological potential, application for museum expositions]. Moscow, Media-Grand Publ., 2017. pp. 45–74.

6. Timofeev V.D. *Gornozavodskoe koltso Prikamya. Putevoditel-spravochnik po gorno-geologicheskim pamyatnikam permskogo kraja* [Mining the ring of the Kama region. Guide to the mining and geological monuments of the Perm region]. Ekaterinburg, Izdatelstvo Publ., 2017. 305 p.
7. *Geologicheskie pamyatniki Permskogo kraja. Entsiklopediya* [Geological monuments of the Perm region. Encyclopedia]. Perm, Knizhnaya ploschad Publ., 2009. 616 p.
8. *Stratigrafichesky slovar SSSR (karbon, perm)* [Stratigraphic dictionary of the USSR (carbon, perm)]. Leningrad, Nedra Publ., 1977. 535 p.
9. Suntsev A.S., Leonova-Vendrovskaya Z.A., Denisov M.I., Chertkova I.I. *Geologicheskoe stroenie rayona g. Permi* [Geological structure of the Perm region]. Perm, PGU Publ., 2000. 104 p.
10. Lozovskii V.R., Minikh M.G., Grunt T.A. The Ufimian Stage of the East European Scale: Status, Validity, Correlation Potential. *Stratigraphy. Geological correlation*, 2009, vol. 17, no. 6, pp. 46–58. In Rus.
11. *Stratigrafichesky kodeks Rossii* [Stratigraphic code of Russia]. St. Petersburg, VSEGEI Publ., 2019. 96 p.
12. Kopnin V.I. *Geologicheskie ekskursii po okrestnostyam gorodov Permi i Kungura* [Geological excursions in the surroundings of Perm and Kungur]. Perm, PITU Publ., 1993. 54 p.
13. Suntsev A.S. Solikamskiy gorizont v okrestnostyakh Permi [Solikamskian horizon in the vicinity of Perm]. *Permskaya sistema: stratigrafiya, paleontologiya, paleogeografiya, geodinamika i mineralnye resursy. Materialy konferentsii, posvyashchennoy 170-letiyu so dnya otkrytiya permskoy sistemy* [Permian system: stratigraphy, paleontology, paleogeography, geodynamics and mineral resources. Proc. of the conference dedicated to the 170th anniversary of the discovery of the Permian system]. Perm, 2011. pp. 205–208.
14. Silantyev V.V. Palaeomutela (not sea bivalves) of the Solikamsk Horizon of the Solikamsk depression. *Byulleten Moskovskogo obshchestva ispytateley prirody. Otd. geol.*, 1995, vol. 70 (5), pp. 73–82. In Rus.
15. Silantyev V.V. Solikamskiy gorizont Permskogo Priuralya [Solikamsk horizon of the Permian Ural]. *Stratotipy i opornye razrezy Povolzhya i Prikamya* [Stratotypes and main sections of Volga and Kama regions]. Kazan, Eco-Center Publ., 1996. pp. 13–55.
16. Naugolnykh S.V. Yugovskaya flora (ufimskiy yarus, verkhnyaya perm Priuralya) [Yugovskaya flora (Ufa tier, upper Perm) of the Urals]. *Problemy regionalnoy geologii: muzeyny rakurs* [Problems of regional geology: museum perspective]. Moscow, Akropol Publ., 2004. pp. 168–172.
17. Naugolnykh S.V. *Permskie flory Urala* [Permian flora of the Urals]. Moscow, GIN RAN Publ., 2007. Vol. 580. 400 p.
18. Naugolnykh S.V., Litvinova T.V. Stromatolity iz permskikh otlozhennykh Permskogo Priuralya: novy form-rod Alebastrophyton Naug. et Litvinova, Gen. nov. [Stromatolites from the Permian deposits of the Perm Cis-Urals: a new form-genus Alebastrophyton Naug. et Litvinova, Gen. nov.]. *Paleontologiya v muzeynoy praktike* [Palaeontology in the museum practice]. Moscow, Media-Grand Publ., 2014. pp. 33–43.
19. Kalinina T.A. Lithology of Lower Permian Carbonate and Sulfate Evaporites at the Area of a «Classical» Kungurian sediments: Perm kray. *Vestnik Permskogo universiteta. Geologiya*, 2015, vol. 3 (28), pp. 6–27. In Rus.
20. Einsele G. *Sedimentary basins: evolution, facies and sediment budget*. Heidelberg, Springer-Verlag Publ., 2000. 792 p.
21. Posamentier H.W., Allen G.P. Siliciclastic sequence stratigraphy: concepts and applications. *SEPM Concepts in Sedimentology and Paleontology*, 1999, vol. 7, 210 p.
22. Schreiber B.S., El Tabakh M., Deposition and early alteration of evaporates. *Sedimentary*, 2000, vol. 47, pp. 215–238.
23. Warren J.K. *Evaporites: sediments, resources and hydrocarbons*. Berlin, Springer-Verlag, 2006. 1035 p.
24. Maslov A.V. *Osadochnye porody: metody izucheniya i interpretatsiya poluchennykh dannykh* [Sedimentary rocks: methods for studying and interpreting the data obtained]. Ekaterinburg, UGGU Publ., 2005. 289 p.
25. Dunham R.J. Classification of carbonate rocks according to deposition texture. *Classification of Carbonate rocks*. Tulsa, Simposium Amer. Assoc. Petrol. Geol. Mem, 1962. pp. 108–121.
26. Radley J.D., Barker M.J., Munt M.C. Bivalve trace fossils (*Lockeia*) from the Barnes High Sandstone (Wealden Group, Lower Cretaceous) of the Wessex Sub-basin, southern England. *Cretaceous Research*, 1998, vol. 19, pp. 505–509.
27. Plyusnin A.B. Levshinskaya pachka sheshminskogo gorizonta yugo-vostochnoy okrainy g. Permi [Levshinsky pack of sheshmian horizon of South-Eastern outskirts of the city of Perm]. *Permskaya sistema: stratigrafiya, paleontologiya, paleogeografiya, geodinamika i mineral'ye resury* [Permian system: stratigraphy, paleontology, paleogeography, geodynamics and mineral resources]. Perm, Perm University Publ., 2011. pp. 164–167.
28. Plyusnin A.V. Taksonomicheskiy sostav iskopaemoy flory iz mes-tonakhozhdeniya 30 km i Proton (sheshminsky horizont, ufimskiy yarus; Permskiy kray) [Taxonomic composition of fossil flora from the 30 km and Proton localities (sheshmian horizon, Ufa tier; Perm region)]. *Paleontologiya i evolyutsiya bioraznoobraziya v istorii Zemli. Sbornik nauchnykh rabot* [Paleontology and evolution of biodiversity in the history of the Earth]. Moscow, GEOS Publ., 2012. pp. 63–70.
29. Plint A.G., Eyles N., Eyles C.H., Walker R.G. *Control of sea level change. Facies models: response to sea level change*. Canada, Geological Association of Canada, 1992. pp. 15–25.
30. Kavinate S., Udchachon M., Fontaine H.L. Stratigraphy and Palaeontology of mid-Carboniferous Sequences at Phu Bo Bit in Loei Province, Thailand. *Annales De Paleontologie*, 2019, vol. 105, pp. 191–199.
31. Yang Y., Qiu L., Wan M.W., Jia X., Cao Y., Lei D., Qu C. Depositional model for a salinized lacustrine basin: the Permian Lucaogou Formation, Jimsar Sag, Junggar Basin, NW China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2019, vol. 178, pp. 81–95.
32. Alcántara-Carrió J., Mahiques M.M., Goya S.C., Fontán-Bouzas Á. Sedimentary dynamics of a subtropical tidal flat sheltered inside a coastal channel (Araçá Bay, SE Brazil). *Ocean & Coastal Management*, 2017, vol. 164, pp. 32–41.
33. Morris T.E., Visscher P.T., O’Leary M., Fearn P., Collins B. The biogeomorphology of Shark Bay’s microbialite coasts. *Earth-Science Reviews*, 2020, vol. 205, pp. 102921–103173.
34. Varejão F.G., Fuersich F.T., Warren L.V., Matos S.A., Rodrigues M.G., Assine M.L., Sales A., Simões M.G. Microbialite fields developed in a protected rocky coastline: The shallow carbonate ramp of the Aptian Romualdo Formation (Araripe Basin, NE Brazil). *Sedimentary Geology*, 2019, vol. 389, pp. 103–120.
35. Roveri M., Lugli S., Manzi V., Reghizzi M., Rossi F.P. Stratigraphic relationships between shallow-water carbonates and primary gypsum: insights from the Messinian succession of the Sorbas Basin (Betic Cordillera, Southern Spain). *Sedimentary Geology*, 2020, vol. 404, pp. 1617–1637.
36. Ortí F., Salvany J.M., Rosell L.F., Castelltort X.P., Inglés M., Playa E. Middle Triassic evaporite sedimentation in the Catalan basin: Implications for the paleogeographic evolution in the NE Iberian platform. *Sedimentary Geology*, 2018, vol. 374, pp. 158–178.
37. Wright V.P. Paleosols in shallow marine carbonate sequences. *Earth-Science Reviews*, 1994, vol. 35, pp. 367–395.
38. Fu Q. Characterization and discrimination of paleokarst breccias and pseudobreccias in carbonate rocks: Insight from Ordovician strata in the northern Tarim Basin, China. *Sedimentary Geology*, 2019, vol. 382, pp. 61–74.
39. Soto J.I., Flinch J.F., Tari, G.C. Permo-Triassic basins and Tectonics in Europe, North Africa and the Atlantic Margin. *Tectonics and Hydrocarbon Potential*, 2017, vol. 1, pp. 3–41.
40. Strohmenger C., Voigt E.B., Zimdars J. Sequence stratigraphy and cyclic development of Basal Zechstein carbonate-evaporite deposits with emphasis on Zechstein 2 off-platform carbonates (Upper Permian, Northeast Germany). *Sedimentary Geology*, 1996, vol. 102, pp. 33–54.
41. Warren J.K. Evaporites through time: tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits. *Earth-Science Reviews*, 2010, vol. 98, pp. 217–268.
42. Lageweg W.I., Feldman H. Process-based modelling of morphodynamics and bar architecture in confined basins with fluvial and tidal currents. *Marine Geology*, 2018, vol. 398, pp. 35–47.
43. Virole M., Fénies H., Brigaud B., Bourillot R., Portier E.J., Patrier P., Beaufort D., Jalón-Rojas I., Derriennic H., Miska S. Fa-

- cies associations, detrital clay grain coats and mineralogical characterization of the Gironde estuary tidal bars. A modern analogue for deeply buried estuarine sandstone reservoirs. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, vol. 114. pp. 104225–104232.
44. Dai-du F., Yuan W., Min L. Classifications, sedimentary features and facies associations of tidal flats. *Journal of Palaeogeography*, 2013, vol. 2, pp. 66–80.

Received: 9 December 2020.

Information about the authors

Alexey V. Plyusnin, student, Perm State National Research University.

Alexander I. Sulima, postgraduate student, Perm State National Research University.

Vladislav D. Timofeev, student, Perm State National Research University.

Dmitry V. Koval, student, Perm State National Research University.

Ksenia V. Dementyeva, graduate student, Perm State National Research University.

УДК 550.46

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ТОРФОВ ТИМИРЯЗЕВСКОГО БОЛОТА (ТОМСК, ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

Савичев Олег Геннадьевич¹,
OSavichev@mail.ru

Рудмин Максим Андреевич¹,
RudminMA@tpu.ru

Мазуров Алексей Карпович¹,
AKM@tpu.ru

Федченко Артем Сергеевич¹,
artem_fedchenko97@mail.ru

Рубан Алексей Сергеевич¹,
Ruban@tpu.ru

Даулетова Айгерим Бауыржановна¹,
lkerimdb@gmail.com

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

Актуальность. Болота одновременно являются индикатором состояния окружающей среды в целом и связанных с болотами речных и подземных вод в частности. Это определяет необходимость изучения состояния болот, особенно в районе размещения крупных водозаборов, например, Томского подземного водозабора.

Цель: выявление изменений по глубине торфяной залежи Тимирязевского болота (западная окраина г. Томска, Западная Сибирь) химического состава торфов (кислотных вытяжек) и ассоциаций минеральных включений в торфяной залежи как индикаторов природно-антропогенных условий формирования болота.

Методы: методы определения химического (включая масс-спектрометрический с индуктивно связанный плазмой) и минерального состава (сканирующая электронная микроскопия с локальным энергодисперсионным анализом), статистические методы.

Результаты и выводы. Для переходного Тимирязевского болота в долине реки Томь у г. Томска выявлено неоднородное изменение зольности, Al, Ti, Cr и ряда других элементов с максимумами в верхней и нижней частях торфяной залежи пропорционально источнику минерального вещества (в верхней части залежи – пылевые выпадения, в нижней подстилающие грунты). С учетом данных, ранее полученных на Васюганском болоте, сделано предположение о наличии общего механизма формирования вещественного состава торфов и трансформации минерального вещества в болотах на основе фильтрационных свойств среды. Основные черты указанного выше механизма заключаются в биохимической трансформации минеральных веществ, поступающих из атмосферы, с поверхностью и подземным стоком с суходолов, в результате чего в деятельном горизонте вещество находится во взвешенном, коллоидном и растворенном состоянии, а в инертном горизонте с большей интенсивностью формируются минеральные фазы. На поверхности последних, а также на частицах гидроокислов происходит соосаждение ряда микроэлементов и формирование аутогенных минералов, в том числе фосфатов редкоземельных элементов. Скорость и направленность этих процессов зависит от геоморфологических и гидрологических условий, определяющих возникновение и функционирование геохимических барьеров.

Ключевые слова:

Химический и минеральный состав, торфяная залежь, геохимия, Тимирязевское болото, город Томск, Западная Сибирь.

Введение

Торфяные болота представляют собой высоко динамичные осадочные системы за счёт большого количества реакционноспособного органического вещества, процессов взаимодействий в системе «вода – органическое вещество – порода», сезонных колебаний водности и, как следствие, флюктуаций хемоклина и геохимических условий [1–4]. Торф – это высокоорганический осадок от светло-коричневого до почти черного цвета, образующийся в заболоченных условиях в результате частичного разложения мхов и других мохообразных, осок, трав, кустарников или деревьев [2, 5]. С течением времени торф как осадок трансформируется в лигнит и уголь, в которых про-

исходит накопление ряда химических элементов, включая редкоземельные [6, 7]. По этой причине изучение условий концентрирования металлов и накопления минералов в торфяной залежи является фундаментальным научным вопросом для понимания закономерностей формирования геохимического облика лигнитов и углей, в том числе глинистых и алевролитовых прослоев в этих толщах [1, 7–15].

Западная Сибирь характеризуется очень высокой заболоченностью, превышающей в отдельных водоемах 60 % [16–18], причем болота повсеместно занимают часть речных долин, в том числе и на прилегающих территориях Саяно-Алтайской горной страны. Это обстоятельство обуславливает возможность

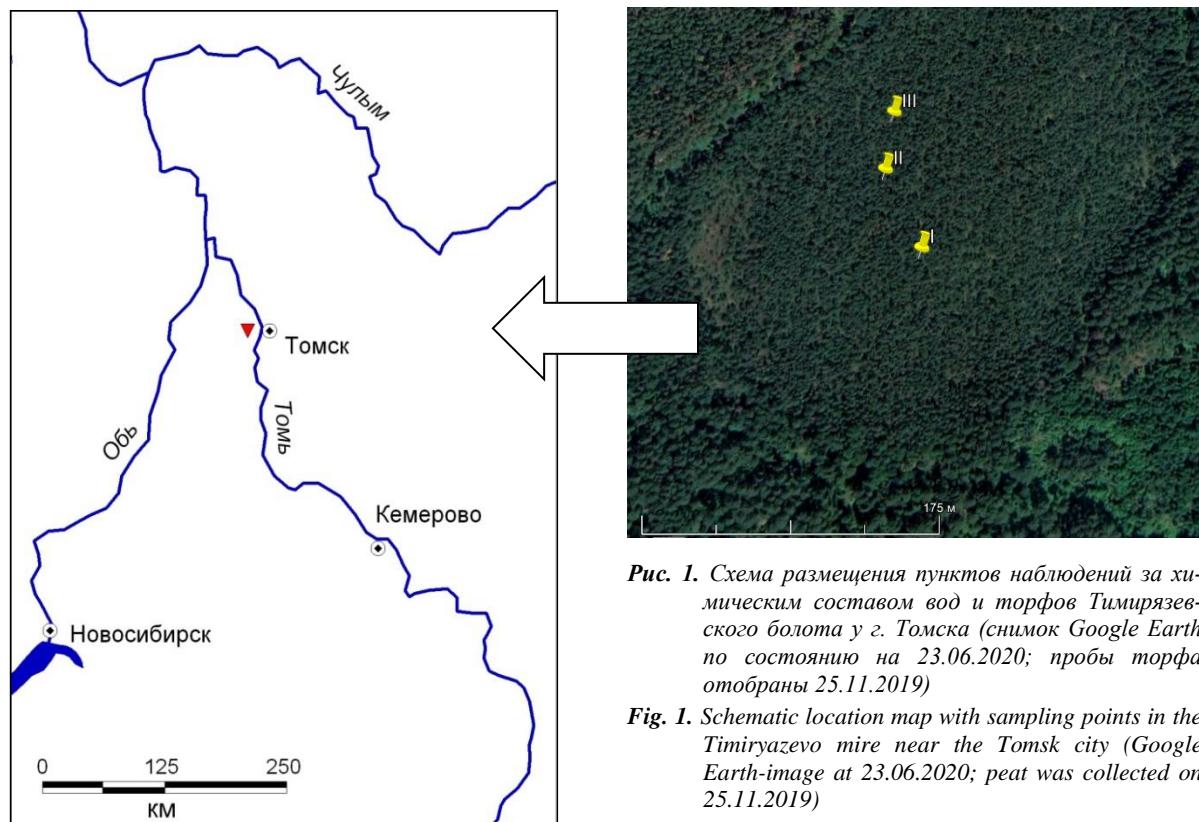
поступления в реки и гидравлически связанные с ними подземные воды органических веществ и продуктов их трансформации, что сказывается на качестве вод и определяет актуальность исследований долинных и пойменных болот вблизи источников хозяйствственно-питьевого водоснабжения.

В данной работе исследуется болото, расположено в 2 км на юго-запад от п. Тимирязево и 3,5 км на запад от г. Томска [19, 20]. Далее используется условное название «Тимирязевское болото». Оно расположено одновременно в зоне потенциального влияния первой очереди Томского водозабора подземных вод и в зоне ветрового переноса загрязняющих веществ от автотранспорта и предприятий г. Томска и Томского района [20–24]. Цель исследования – выявление изменений по глубине торфяной залежи химического состава торфов (кислотных вытяжек) и ассоциаций минеральных включений в торфяной залежи как индикаторов условий формирования торфов в природно-антропогенных условиях. В фундаментальном отношении рассматриваемые усло-

вия характеризуются сочетанием: 1) влияния гумидного и достаточно сухого климата; 2) расположения на границе Западно-Сибирской равнины и ее палеозойского обрамления; 3) высокой амплитудой колебаний уровней речных вод (свыше 10 м); 4) функционирования одного из крупнейших в Российской Федерации подземного водозабора; 5) атмосферного загрязнения от полумиллионного города.

Объект и методика исследования

Объект исследования – Тимирязевское болото, расположенное в левобережной части долины р. Томи на аллювиальных (песчаных, супесчаных и суглинистых) отложениях второй надпойменной террасы р. Томи (рис. 1). Болото мезотрофное сфагново-кустарничково-сосновое, с глубинами торфяной залежи 1,0–4,8 м. Верхняя часть залежи в центральной части болота сложена верховым и переходным торфами, средняя и нижняя части – низинными торфами [20, 25]. Более подробная информация об этом объекте изложена в [19, 20, 25].



Методика исследования включала в себя:

- 1) отбор (25 ноября 2019 г., при наличии снегового покрова) проб торфа, органоминеральных отложений (ОМО) и минерального грунта через 0,25 м в трех скважинах: I – координаты 56,4572°с.ш., 84,8667°в.д., глубина торфяной залежи 4,25 м; II – координаты 56,4577°с.ш., 84,8662°в.д., глубина торфяной залежи 3,25 м; III – координаты 56,4581°с.ш., 84,8660°в.д., глубина торфяной залежи 3,40 м согласно [26, 27]; дополнительно в деятельном горизонте торфяной залежи (верхний

слой около 0,3–0,4 от отметки средней поверхности болота) в трех скважинах были отобраны пробы болотных вод;

- 2) определение химического состава кислотных вытяжек из торфов и болотных вод в аккредитованной гидрогеохимической лаборатории ТПУ; кислотная вытяжка получена из предварительно высушенных образцов пробы (доведение проб до воздушно-сухого состояния, растирание в фарфоровой ступке, прогревание в микроволновой печи в течение 10 мин без закипания навески 0,2–0,5 г в

- полиэтиленовой пробирке с добавлением 3 мл азотной кислоты; доведение полученного раствора до ионизированной водой до 50 мл; более подробно методика изложена в [28]; анализ химического состава выполнен с использованием масс-спектрометрического метода с индуктивно связанный плазмой (масс-спектрометр NexION 300D); в водных вытяжках (доведение проб до воздушно-сухого состояния, растирание в фарфоровой ступке, перемешивание в круглодонной колбе в течение 3 мин навески 50–100 г с добавлением дистиллированной воды, центрифугирование в течение 5 мин [28]) проведено определение pH и удельной электропроводности χ ; в болотных водах определены значения pH, χ , перманганатной окисляемости (ПО), концентрации NO_3^- , NO_2^- и NH_4^+ ; методики определения компонентов химического состава болотных вод указаны в [28];
- 3) определение минерального состава включений в торфе, выполненное в ТПУ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгено-дифракционного анализа (РДА) и рамановской спектроскопии; СЭМ осуществлялся с использованием микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU, оснащенного приставкой для рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа (ЭДС) OXFORD X-Max 50; РДА – с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV; Раман-спектроскопия – с использованием дисперсионного конфокального микроскопа комбинационного рассеяния Thermo Fisher Scientific DXR2 Raman [29]; зольность определена с учетом требований [30], более подробная информация – в [29];
 - 4) статистический анализ полученных данных, включавший расчет среднего, дисперсии, коэффициентов корреляции, проверку на экстремумы и поиск регрессионных зависимостей с учетом требований [31]; корреляционные связи принимались статистически значимыми (с уровнем значимости 5 %) при соблюдении условия $|r| \geq \frac{2(1-r^2)}{\sqrt{N-2}}$ и $|r| \geq 0,70$, а регрессионные – при условии $R^2 > 0,36$ и $|k_r| \geq \delta_k$, где r – коэффициент корреляции; k_r – коэффициент регрессии; δ_k – погрешность определения коэффициента регрессии; N – объем выборки; R^2 – квадрат корреляционного отношения. Расчеты выполнены в пакете MS Excel.

Результаты исследования и их обсуждение

Зольность торфов A (отношение оставшейся после прокаливания массы минеральной части торфа к массе сухого торфа, % [5]) Тимирязевского болота изменяется в диапазоне 1,3...10,5 % при среднем значении 2,2 %. Распределение по глубине характеризуется максимальным значениями A (до 10,5 %) в деятельном горизонте части торфяной залежи в слое 0...0,25 м, примерно равномерным распределением в ее средней части и контрастным закономерным увеличением зольности ОМО на границе торфяной залежи и минеральных грунтов (рис. 2). Диапазон колебания влаги торфов w составляет 79,6...94,1 %, ОМО – около 70 %, минеральных грунтов – 24,9...46,0 % (w – влага торфа или влажность торфа – массовая доля влаги в торфе [5]). Изменение влаги по глубине в целом обратно пропорционально зольности – для торфов коэффициент корреляции с зольностью A составляет минус $0,51 \pm 0,12$ (табл. 1).

С использованием комплекса методов (СЭМ, РДА и рамановская спектроскопия) в разрезе торфяной залежи было выявлено около 24 минеральных фаз в составе торфа, ОМО и базальных отложений, в том числе кварц, полевые шпаты (микроклин, альбит, аортит), рутил, ильменит, магнетит, хромит, циркон, монацит, апатит, пироксены, иллит, каолинит, смекит, окислы и гидроокислы железа (ферригидрид), гиббсит, карбонаты (кальцит, магниевый кальцит и доломит), пирит, халькопирит, гипс, барит, висмутин, фосфат РЗЭ и фаза Cu-Zn. Атмосферный аэрозоль, отобранный в пределах исследуемого болота, содержал частицы следующих минералов: кварц, альбит, рутил, магнетит, ильменит, диопсид.

Окислы и гидроокислы железа прослеживаются в торфяной залежи до глубины 4,5 м. Они образуют микроядра (рис. 3, а, б) полусферической формы размером от 0,1 до 8,0 мкм. В этих микровключениях имеются типичные примеси Al, Si и в меньшей мере P. Их значительное количество отмечается в ОМО и подстилающих суглинках. Гиббсит или другие окислы и гидроокислы алюминия, так же как и железистые гидрооксидные фазы, накапливаются в средних и нижних слоях торфяной толщи. Для гиббсита характерны полусферические и реже слабо вытянутые зёрна размером до 4 мкм (рис. 3, в). В качестве примеси в них отмечается Si до 8 %.

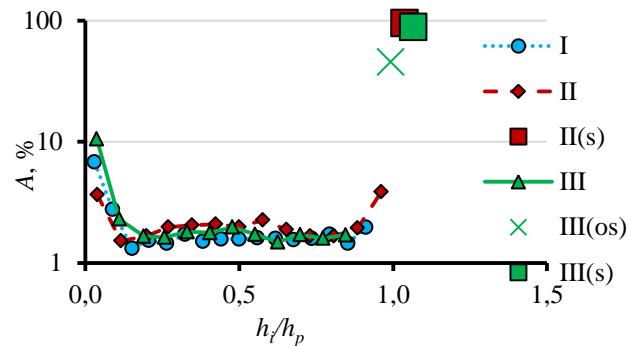


Рис. 2. Изменение зольности торфов A (%) в зависимости от относительной глубины h_i/h_p в скважинах I, II, III (рис. 1); h_i – средняя глубина i -интервала опробования (через 0,25 м); h_p – верхняя граница залегания минерального грунта; индексы « s » и «os» соответствуют минеральному грунту (суглинок) и органоминеральным отложениям

Fig. 2. Change of peat ash values A depending on relative depth h_i/h_p in I, II, III wells (Fig. 1); h_i – average depth of i -interval of samples (through 0,25 m); h_p – top border of a basal loams; indexes « s » and «os» correspond to a basal loam and organomineral sediments

Таблица 1. Физико-химические показатели торфов и химический состав кислотных вытяжек из проб грунта на Тимирязевском болоте

Table 1. Physical and chemical parameters of peats and chemical composition of acid extracts from samples in the Timiryazevo mire

№	Интервал глубин, м Depth interval, m	рН, ед. pH pH units	χ , мкС/см $\mu\text{S}/\text{cm}$	A, %	Ca	Na	K	Cl	Si	P	Al	Fe	Ti	Zn	Cd	La	Ce	Pb
					мг/кг mg/kg													
1	0,00...0,25	3,56	192	6,8	2182,5	53,0	259,6	1079,2	112,1	352,7	2153,6	2730,9	37,7	16,5	0,11	2,09	4,42	26,68
	0,25...0,50	3,39	131	2,8	1876,4	78,3	76,4	1125,8	130,6	150,3	852,3	478,2	13,9	13,9	0,08	0,56	1,00	1,59
	0,50...0,75	3,38	135	1,3	2052,7	102,2	80,2	1202,8	152,9	119,8	719,4	700,0	12,7	16,2	0,07	0,46	0,85	1,46
	0,75...1,00	3,78	142	1,5	2211,4	63,3	49,1	787,4	162,7	101,2	802,9	643,0	13,6	41,8	0,05	0,45	0,72	1,22
	1,00...1,25	3,83	115	1,5	2043,3	73,5	47,0	1038,6	179,3	90,9	803,7	596,1	13,0	68,8	0,06	0,40	0,67	1,24
	1,25...1,50	3,89	110	1,7	2175,7	74,7	48,3	1213,9	179,9	104,6	786,1	601,0	14,5	70,1	0,05	0,44	0,77	1,29
	1,50...1,75	3,70	84	1,5	2340,1	112,0	80,1	1043,5	190,3	84,2	824,9	667,9	14,3	87,2	0,05	0,41	0,75	1,19
	1,75...2,00	3,84	105	1,6	2337,3	73,2	57,5	1323,7	202,4	103,0	863,5	700,1	14,5	97,5	0,05	0,44	0,77	1,37
	2,00...2,25	3,94	87	1,6	2144,1	67,7	57,1	1051,6	150,9	77,2	722,3	537,7	12,5	96,0	0,05	0,34	0,54	0,96
	2,25...2,50	3,61	91	1,6	2111,1	105,3	68,8	1377,9	222,6	118,0	907,0	885,6	15,2	138,8	0,06	0,57	1,06	1,27
	2,50...2,75	3,68	125	1,6	1650,1	186,9	77,1	2031,4	150,7	106,3	727,7	689,6	13,1	193,9	0,05	0,46	0,90	1,00
	2,75...3,00	3,95	121	1,5	2218,3	83,9	58,6	1845,4	165,0	95,4	679,3	774,3	11,6	284,2	0,05	0,43	0,83	1,27
	3,00...3,25	3,55	111	1,6	1968,6	107,5	64,7	1451,4	186,5	120,8	896,4	920,8	14,3	390,6	0,06	0,46	0,97	2,28
	3,25...3,50	3,79	126	1,7	1889,3	103,6	66,0	1888,9	175,5	119,1	791,1	928,6	14,2	390,1	0,06	0,48	0,97	1,48
	3,50...3,75	3,74	128	1,5	2340,6	295,5	87,5	2951,3	189,2	118,9	737,2	926,4	13,4	463,9	0,06	0,43	0,91	1,19
	3,75...4,00	3,62	124	2,0	2669,8	152,1	83,1	2378,7	220,9	117,0	875,9	1008,5	15,5	787,1	0,05	0,55	1,00	1,90
	4,00...4,25	3,85	93	—	3333,0	121,5	88,4	1890,3	229,3	166,8	995,1	1006,8	16,7	769,9	0,08	0,55	1,06	2,46
2	0,00...0,25	3,31	172	3,7	1296,2	64,8	425,9	1320,6	135,5	348,3	2551,1	2667,7	36,2	32,1	0,32	2,97	5,81	16,39
	0,25...0,50	3,53	100	1,5	1492,0	58,4	59,9	2380,2	169,8	186,3	911,0	466,1	15,6	25,7	0,06	0,44	1,22	1,26
	0,50...0,75	3,44	129	1,7	1357,0	120,6	89,6	2071,1	167,5	132,9	943,9	599,5	14,7	8,4	0,07	0,47	1,19	1,39
	0,75...1,00	3,42	110	2,0	1497,7	98,6	90,0	2084,4	160,4	155,1	1032,6	630,9	16,4	14,9	0,05	0,52	1,30	1,92
	1,00...1,25	3,55	119	2,1	1186,0	100,2	79,3	1363,7	122,2	130,2	743,1	517,9	12,9	14,9	0,04	0,39	0,77	1,63
	1,25...1,50	3,74	120	2,1	1562,6	91,7	69,6	2250,7	156,6	177,0	994,5	645,0	18,6	16,1	0,05	0,50	1,06	1,40
	1,50...1,75	3,86	95	2,0	1482,0	89,9	73,1	1540,6	162,4	150,5	1020,0	654,2	19,7	27,0	0,04	0,49	1,06	1,27
	1,75...2,00	3,64	92	2,3	1667,5	99,3	84,1	1619,0	203,7	133,2	806,4	673,4	15,5	45,4	0,06	0,37	0,82	1,00
	2,00...2,25	3,60	111	1,9	1473,3	90,8	78,5	2141,0	163,7	135,6	817,1	608,6	15,8	52,5	0,05	0,39	0,78	1,05
	2,25...2,50	3,67	117	1,7	1618,6	96,2	80,5	3220,8	220,4	126,3	815,3	573,0	15,9	60,4	0,06	0,38	0,79	0,96
	2,50...2,75	3,98	78	1,7	1602,5	95,8	72,7	1733,6	189,4	157,4	870,4	588,4	18,3	69,8	0,05	0,45	1,00	0,84
	2,75...3,00	4,12	77	1,9	1695,3	101,7	97,0	1511,1	182,8	136,9	978,6	685,7	17,1	170,7	0,06	0,50	1,08	1,26
	3,00...3,25	4,71	48	3,9	1614,3	72,1	85,2	1919,7	128,4	230,6	1688,8	923,5	29,3	48,1	0,06	1,10	2,66	1,10
	3,25...3,50	5,06	38	94,9	362,8	14,1	83,7	519,8	32,9	136,8	1978,2	880,6	28,1	6,8	0,01	1,45	3,07	2,02
3	0,00...0,25	4,03	84	10,5	1661,4	38,9	101,8	1612,4	143,3	191,2	1357,5	1015,7	21,0	13,0	0,09	0,78	1,71	10,95
	0,25...0,50	3,91	94	2,3	1961,9	62,4	57,8	1233,2	112,3	144,4	704,0	491,2	12,1	16,7	0,05	0,45	0,96	1,46
	0,50...0,75	3,95	95	1,7	1967,7	76,4	92,9	770,0	81,1	140,4	742,1	501,6	12,7	15,2	0,05	0,42	0,79	1,94
	0,75...1,00	4,11	75	1,6	2186,8	94,7	107,9	856,8	120,3	160,3	903,3	557,0	13,2	26,7	0,04	0,46	0,91	1,35
	1,00...1,25	4,03	84	1,8	2457,3	148,0	168,3	1290,1	141,9	161,9	970,4	587,6	14,9	23,7	0,06	0,46	0,93	1,41
	1,25...1,50	3,95	110	1,8	2046,3	81,3	78,7	651,7	128,1	118,0	785,4	560,0	12,2	50,6	0,04	0,34	0,67	1,03
	1,50...1,75	3,91	88	2,0	2358,8	102,1	97,2	1166,6	174,1	146,3	854,3	680,2	16,4	41,1	0,06	0,52	1,04	1,72
	1,75...2,00	3,89	94	1,7	2551,8	110,5	114,1	915,1	140,7	142,1	892,6	687,2	14,7	110,5	0,05	0,46	0,90	1,63
	2,00...2,25	3,94	102	1,5	2159,3	83,5	77,8	955,5	173,3	155,7	862,6	691,3	16,1	151,5	0,06	0,45	0,78	1,59
	2,25...2,50	4,01	71	1,7	2422,9	88,5	82,8	875,0	135,5	124,5	826,0	655,6	13,6	158,3	0,05	0,41	0,82	1,22
	2,50...2,75	4,07	67	1,6	2352,3	82,6	86,4	978,3	134,8	123,2	777,4	676,3	14,1	111,4	0,04	0,38	0,74	0,83
	2,75...3,00	4,37	82	1,7	3740,4	90,9	103,0	869,8	145,6	155,3	722,1	1199,4	13,3	108,0	0,05	0,35	0,75	0,74
	3,00...3,25	4,16	34	—	3412,3	108,7	93,2	1250,2	164,4	127,5	835,1	817,7	13,7	281,0	0,05	0,43	0,82	0,90
3*	3,25...3,50	4,83	34	45,3	3860,3	57,5	86,2	1180,5	141,3	428,1	3112,3	3279,4	47,1	47,4	0,54	2,33	5,39	1,59
	3,50...3,75	5,01	33	88,3	1245,5	10,8	305,6	125,0	175,6	511,9	3936,1	2758,3	58,4	15,8	0,10	3,16	6,14	3,68

Примечание: * органоминеральные отложения; ** минеральный грунт (суглинок); в прочих случаях – торф; χ – удельная электропроводность; A – зольность.

Note: * organomineral sediments; ** basal loams; peat samples are in other cases; χ – specific electric conductivity; A – peat ash.

Пирит (FeS_2) встречается в основном в ассоциации с карбонатными микровключениями в средней и нижней части торфяной залежи. Размер микрокристаллов пирита не превышает 5 мкм. Карбонаты представлены кальцитом, магниевым кальцитом и доломитом. Кальцит преобладает относительно доломита. Максимальное концентрирование карбонатов (рис. 3, г, ж–и) отмечается в среднем слое торфяной залежи и слое,

перекрывающем базальные отложения. Доломит накапливается в слое торфа 3,50...3,75 м в скважине из центральной части болота. Кальцит характеризуется кристаллами ксеноморфного или субдиоморфного обликов и концентрируется в структуре сфагновых тканей. Кальцит относится к магнезиальной разновидности. Доломит встречается редко в виде ромбоэдрических кристаллов размером до 20 мкм (рис. 3, ж).

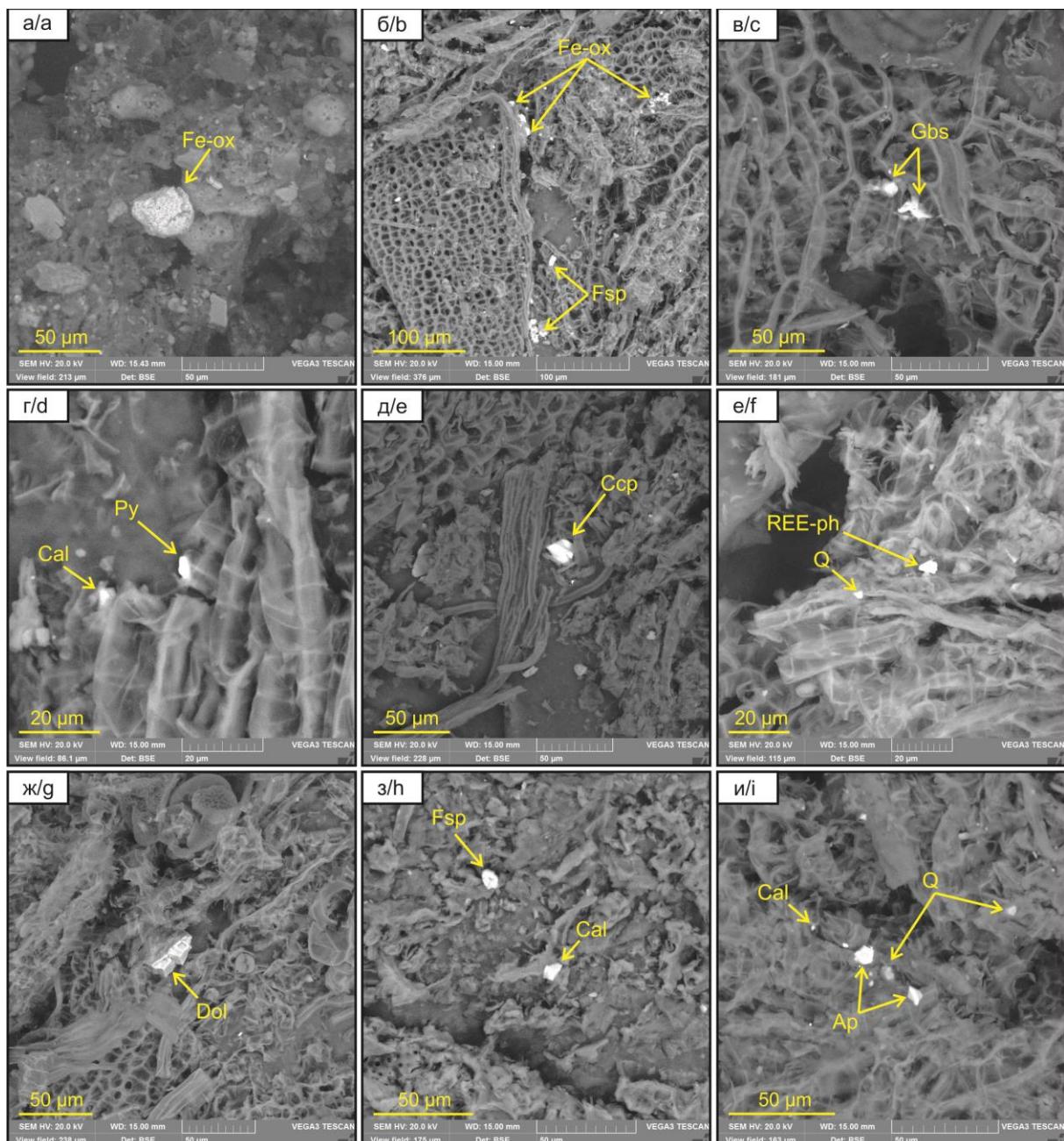


Рис. 3. Снимок минеральных включений в торфе, в ОМО и минеральном грунте на Тимирязевском болоте: а, б) окислы и гидроокислы железа (*Fe-ox*) в виде микросферул; в) гиббсит (*Gbs*); г) пирит (*Py*) и кальцит (*Cal*); д) халькопирит (*Ccp*); е) фосфат редкоземельных элементов (*REE-ph*) и детритовый кварц (*Q*); ж) доломит (*Dol*); з) кальцит и терригенный полевой шпат (*Fsp*); и) кальцит с терригенными апатитом (*Ap*) и кварцем. Изображения в детекторе обратнорассеянных электронов

Fig. 3. Picture of mineral inclusions in peat, organomineral sediments and basal loams in the Timiryazevo mire: a, b) oxides and hydrooxides of iron (*Fe-ox*) as microspherules; c) gibbsite (*Gbs*); d) pyrite (*Py*) and calcite (*Cal*); e) chalcopyrite (*Ccp*); f) phosphate of rare earth elements (*REE-ph*) and detritus quartz (*Q*); g) dolomite (*Dol*); h) calcite with terrigenous feldspar (*Fsp*); i) calcite with terrigenous apatite (*Ap*) and quartz. Images in the backscattered electron detector

Анализ ранее полученных материалов показал, что воды Тимирязевского болота в целом кислые и слабокислые, пресные с минерализацией от очень малой до средней, содержат большое количество органических веществ, по химическому составу в среднем сульфатные кальциевые [19, 20]. В разрезе торфяной залежи минимальные значения содержаний главных ионов и pH отмечаются в среднем в деятельном гори-

зонте, во временном разрезе максимальные значения выявлены либо в весенний период при поступлении микроэлементов, биогенных и органических веществ в болото с поверхностным стоком с прилегающих суходолов, с атмосферными осадками, при растворении твёрдых примесей талыми водами, либо в летний период – при усилении биогеохимических процессов и накоплении в водной среде главных ионов [19].

Таблица 2. Химический состав болотных вод и вытяжек из торфов в интервале глубин 0,00–0,25 м в скважинах I, II, III (рис. 1)

Table 2. Chemical composition of mire waters and extracts from peats in a depth interval of 0,00–0,25 m in I, II, III wells (Fig. 1)

Показатель/Index	Скважина (рис. 1)/Well (Fig. 1)					
	I		II		III	
	Вода Water	Вытяжка из торфа Extract from peat	Вода Water	Вытяжка из торфа Extract from peat	Вода Water	Вытяжка из торфа Extract from peat
pH, ед. pH pH units	3,91	3,56*	3,93	3,31*	3,88	4,03*
χ , мкС/см/μS/cm	114	192*	105	172*	102	84*
ПО, мгО/дм ³ PO, mgO/dm ³	808,00	—	392,00	—	380,00	—
	мг/дм ³ mg/dm ³	мг/кг mg/kg	мг/дм ³ mg/dm ³	мг/кг mg/kg	мг/дм ³ mg/dm ³	мг/кг mg/kg
Ca	3,44	2182,52	2,93	1296,20	2,70	1661,43
Mg	1,43	398,03	1,56	580,74	1,09	510,38
Na	0,80	53,02	1,02	64,84	0,75	38,93
K	0,92	259,64	0,58	425,90	0,56	101,81
S	2,50	838,79	2,42	1099,78	2,52	993,44
Cl	1,79	1079,18	0,97	1320,59	1,21	1612,43
NO ₃ ⁻	0,085	—	0,022	—	0,014	—
NO ₂ ⁻	0,011	—	0,009	—	0,000	—
NH ₄ ⁺	9,800	—	11,000	—	15,000	—
P	0,225	352,656	0,398	348,282	0,178	191,224
Si	7,874	112,073	9,494	135,511	6,577	143,347
Fe	1,116	2730,947	1,060	2667,745	0,854	1015,719
Al	1,376	2153,642	1,595	2551,082	0,939	1357,535
	мкг/дм ³ mg/dm ³	мкг/кг mg/kg	мкг/дм ³ mg/dm ³	мкг/кг mg/kg	мкг/дм ³ mg/dm ³	мкг/кг mg/kg
Li	3,23	144,57	3,41	149,50	2,94	263,30
Ti	29,38	37744,25	45,45	36151,64	23,39	20997,35
V	3,22	4174,86	3,21	4870,99	2,87	2505,82
Cr	3,10	4580,73	3,68	3465,59	2,55	2278,24
Mn	30,16	18406,64	8,92	9134,82	49,68	28041,31
Co	0,90	959,82	0,98	1683,29	0,65	638,29
Ni	2,57	2717,09	2,83	3499,07	2,25	1733,64
Cu	2,31	3563,57	2,03	5201,37	3,31	3221,65
Zn	37,82	16517,24	50,27	32120,18	32,33	13017,34
As	3,90	3475,23	3,25	3445,23	2,57	818,38
Y	0,92	1489,50	0,97	1777,82	0,88	636,15
Zr	1,67	2212,76	2,44	2593,10	1,71	1038,96
Cd	0,09	114,55	0,08	316,74	0,05	91,13
Ba	31,06	46406,19	33,81	43273,36	23,72	21126,01
La	0,83	2090,83	0,79	2974,52	0,52	783,78
Ce	1,48	4422,30	1,66	5805,43	1,02	1707,02
Pr	0,16	509,89	0,19	610,94	0,12	182,94
Nd	0,64	1865,03	0,71	2206,26	0,50	699,31
Sm	0,16	351,67	0,15	526,13	0,15	148,72
Eu	0,05	81,84	0,04	89,84	0,04	36,45
Gd	0,22	402,13	0,20	489,12	0,17	150,78
Tb	0,03	55,54	0,03	61,52	0,03	22,01
Dy	0,20	283,63	0,20	353,75	0,20	121,26
Ho	0,04	49,98	0,04	69,00	0,04	21,56
Er	0,10	143,29	0,11	166,25	0,11	65,87
Tm	0,01	17,99	0,02	22,36	0,01	9,28
Yb	0,07	121,74	0,07	126,52	0,07	48,44
Lu	0,01	15,51	0,01	19,55	0,01	7,45
Hf	0,10	105,93	0,16	86,49	0,11	51,44
W	0,11	488,77	0,19	602,39	0,12	180,42
Hg	0,06	128,01	0,07	160,87	0,05	104,67
Pb	1,58	26683,35	1,76	16385,13	0,92	10948,33
Bi	0,02	149,88	0,03	175,60	0,01	44,61

Примечание: * в водной вытяжке, в прочих случаях – кислотные вытяжки; χ – удельная электропроводность; ПО – перманганатная окисляемость.

Note: * in water extract, acid extracts are in other cases; χ – specific electric conductivity; PO – permanganate index of mire water.

По состоянию на 25.11.2019 г. болотные воды также характеризовались как пресные, кислые, с высоким содержанием органических веществ по перманганатной окисляемости и содержанию ионов NH_4^+ . Водные вытяжки из слоя торфа 0,00...0,25 м характеризовались примерно такими же, как для болотных вод, значениями pH и удельной электропроводности, а кислотные вытяжки – существенно более высокими концентрациями всех изученных химических элементов (табл. 2). Максимальные значения удельной электропроводности болотных вод и водной вытяжки из торфа отмечены в верхнем слое (0,00...0,25 м) в скважине I (рис. 1), где обнаружены наиболее высокое значение перманганатной окисляемости воды (808 мгО/дм³) и наименьшая влажность торфа (табл. 1, 2).

Согласно [9] и с учетом указанных выше фактов можно предположить, что накопление водорастворимых солей связано в основном с условиями разложения органического вещества в центре болота и накопления продуктов его трансформации. Второй источник – пылевые выпадения из атмосферного воздуха, которые вступают во взаимодействие с кислыми водами в деятельном горизонте торфяной залежи, а также выпадение из раствора малорастворимых соединений, образующихся из компонентов состава снеготалых и дождевых вод. Влияние притока веществ с суходолов вполне вероятно на окраине болота (скважина III), но вряд ли значимо в центре болота (скважины II и, особенно, I). Для более детальной проверки этой гипотезы требуются численные геомиграционные расчеты.

С глубиной влияние обоих факторов убывает, что оказывается на уменьшении в основной части торфяной залежи зольности торфов и концентраций ряда химических элементов в кислотных вытяжках и последующем их возрастании на границе торфяной залежи и минеральных грунтов (табл. 1). В числе химических элементов, распределение которых достаточно хорошо совпадает с изменением по глубине зольности торфов (статистически значимые коэффициенты корреляции более 0,70), присутствует Al (рис. 4), Ti, Sr и некоторые другие элементы.

Ранее авторами для олиготрофного восточного участка Васюганского болота был сделан вывод о том, что при разрушении минералов группы смектита, присутствующих в атмосферной пыли, в деятельный горизонт торфяной залежи поступает ряд химических элементов [28]. Уровень их содержания как в деятельном, так и в инертном горизонтах торфяной залежи в последующий период определяется биоаккумуляцией и способностью образовывать с органическими веществами соединения с различной миграционной способностью и растворимостью. Эти процессы, в свою очередь, связаны с болотной микрофлорой. В частности, прослеживается связь между присутствием в минеральных включениях гидроокислов железа и активностью железобактерий, а также возрастание вероятности накопления в торфах малорастворимых соединений кальция по мере усиления анаэробных условий и связанного с этим увеличением pH болотной среды. Вследствие сорбционных процессов

на гидроокислах железа и малорастворимых соединениях кальция происходит осаждение соединений ряда других химических элементов, причем этот процесс усиливается в нижних слоях торфяной залежи [28, 29].

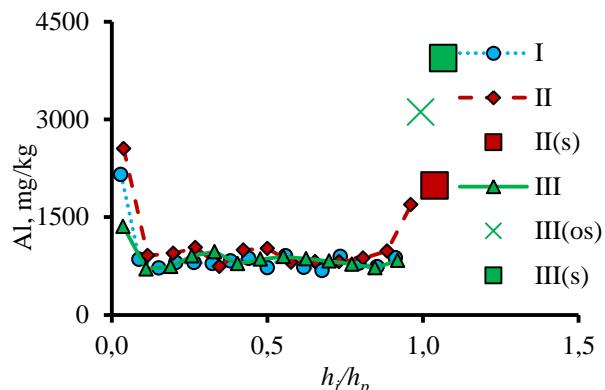


Рис. 4. Изменение значений концентраций Al в кислотных вытяжках из грунтов в зависимости от относительной глубины h_i/h_p в скважинах I, II, III (рис. 1); h_i – средняя глубина i -интервала опробования (через 0,25 м); h_p – верхняя граница залегания минерального грунта; индексы «s» и «os» соответствуют минеральному грунту (сульпинок) и органоминеральным отложениям

Fig. 4. Change of Al concentration depending on relative depth h_i/h_p in I, II, III wells (Fig. 1); h_i – average depth of i -interval of samples (through 0,25 m); h_p – top border of the basal loams; indexes «s» and «os» correspond to the basal loams and organomineral sediments

Характер распределения физико-химических показателей, содержаний химических элементов и ассоциаций минеральных включений с глубиной в Тимирязевском болоте свидетельствует о сходстве с выявленными на Васюганском болоте закономерностями [28, 29]. При этом нельзя не отметить меньшие значения pH водных вытяжек из минерального грунта в долинном переходном Тимирязевском болоте (табл. 1) по сравнению с изученным олиготрофным водораздельным участком Васюганского болота [28]. Возможно, это связано с гидрологическими условиями конкретного года. Но основным фактором представляются более благоприятные гидрогеомиграционные условия в долине р. Томи, а также более значительный приток твердого вещества (в виде взвеси) с суходолов. В результате даже на небольшой площади Тимирязевского болота ($0,08 \text{ км}^2$) происходит дифференциация минеральных включений в торфяной залежи по мере удаления от границы болота.

Тем не менее даже в такой обстановке происходит выведение из раствора малорастворимых соединений кальция в нижних слоях торфяной залежи (рис. 3) и формирование в инертном горизонте торфяной залежи (за исключением придонного слоя) минеральных форм алюминия. При этом нельзя исключать и образование гиббсита, что обычно наблюдается для тропических областей [32–34]. В целом именно с глинистыми минералами и другими минеральными формами алюминия связывается сорбция и, как следствие,

повышение концентраций многих химических элементов в кислотных вытяжках, о чем свидетельствуют, например, статистически значимые связи между концентрациями Al и редкоземельными элементами (рис. 5).

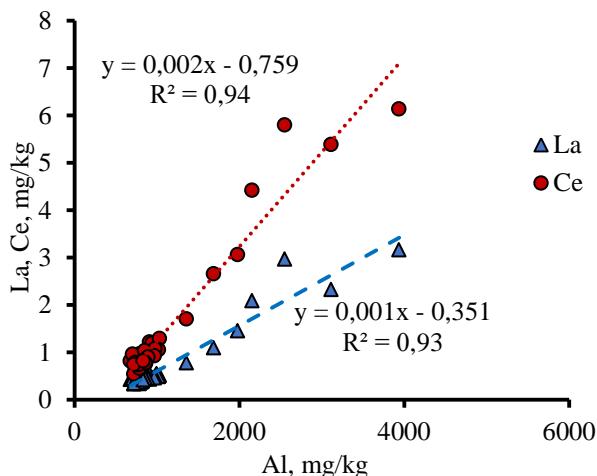


Рис. 5. Зависимость между содержаниями редкоземельных элементов (РЗЭ) и Al в кислотных вытяжках из торфов, органоминеральных отложений и минеральных грунтов

Fig. 5. Dependence between contents of rare earth elements (REE) and Al in acid extracts from peats, organominerals sediments and basal loams

Кроме того, на формирование минеральных включений влияет и исходный вещественный состав подстилающих грунтов, как это было выявлено на Васюганском болоте [29], и (в какой-то степени) пылевых выпадений, на что указывают статистически значимые коэффициенты корреляции более 0,70 между содержаниями пироксенов и Na, V, Mn, Co, Ni, Cu, Ge, Cd, Br, Sr, Mo, Ba, Cd, Ba, Lu.

Заключение

Для переходного Тимирязевского болота в долине реки Томь у г. Томска выявлено близкое к \subset -образному изменение по глубине зольности, Al, Ti, Cr и ряда других элементов с максимумами в верхней и нижней частях торфяной залежи пропорционально источни-

кам минерального вещества (в пределах очеса и самой верхней части залежи – атмосферный аэрозоль, в нижней – подстилающие грунты). Аналогичное распределение ранее было выявлено на олиготрофном водосборном участке Васюганского болота примерно в 145 км на северо-запад. Подобное распределение связано с функционированием болотной микрофлоры и геохимических барьеров на границах: 1) деятельного и инертного горизонтов торфяной залежи; 2) торфяной залежи и подстилающих минеральных грунтов [9, 35]. Это позволяет предположить наличие общего механизма формирования вещественного состава торфов и трансформации минерального вещества в болотах с учетом фильтрационных свойств среды – одного из важных факторов образования и функционирования геохимического барьера в болотной среде.

Основные черты указанного выше механизма заключаются в биохимической трансформации минеральных веществ, поступающих из атмосферы («сухое» и «мокрое» осаждение), с поверхностным и подземным стоком с суходолов, в результате чего в деятельном горизонте вещество находится в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии, а в инертном горизонте с большей вероятностью формируются минеральные фазы. На поверхности последних происходит соосаждение ряда микроэлементов и формирование аутигенных минералов, в том числе фосфатов РЗЭ. Скорость и направленность этих процессов зависит от геоморфологических и гидрологических условий, определяющих возникновение и функционирование геохимических барьеров. При этом влияние антропогенных факторов, безусловно, возможно. Но оно, видимо, заключается не только в непосредственном поступлении на поверхность болота загрязняющих веществ, но и в увеличении общей запыленности. В случае Тимирязевского болота нельзя не упомянуть и влияние Томского подземного водозабора, которое проявляется в основном косвенно, в увеличении амплитуды колебания уровней болотных вод, смещении и определенном «размытии» границы деятельного и инертного горизонтов торфяной залежи.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 18-55-80015, 18-05-00302.

5. ГОСТ 21123-85. Торф. Термины и определения. Дата введения 01.07.1986 г. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 85 с.
6. Cohen A.D., Spackman W., Raymond R. Interpreting the characteristics of coal seams from chemical, physical and petrographic studies of peat deposits // Geological Society, London, Special Publications. – 1987. – V. 32. – № 1. – P. 107–125.
7. Modes of occurrence of rare earth elements in peat from Western Siberia / S.I. Arbuzov, S.G. Maslov, R.B. Finkelman, A.M. Mezhibor, S.S. Ilenok, M.G. Blokhin, E.V. Peregudina // Journal of Geochemical Exploration. – 2017. – V. 10. – P. 1–22. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.10.012.
8. Bernstein L.R. Germanium geochemistry and mineralogy // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1985. – V. 49. – № 11. – P. 2409–2422.
9. Лиштван И.И., Базин Е.Т., Косов В.И. Физические процессы в торфяных залежах. – Минск: Наука и техника, 1989. – 287 с.
10. Dai S., Graham I.T., Ward C.R. A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal // International Journal of Coal Geology. – 2016. – V. 159. – P. 82–95.

11. Hedges J.I., Ertel J.R., Leopold E.B. Lignin geochemistry of a Late Quaternary sediment core from Lake Washington // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1982. – V. 46. – № 10. – P. 1869–1877.
12. Ogala J., Siavalas G., Christianis K. Coal petrography, mineralogy and geochemistry of lignite samples from the Ogwashi–Asaba Formation, Nigeria // *Journal of African Earth Sciences.* – 2012. – V. 66–67. – P. 35–45.
13. Staub J.R., Cohen A.D. The Snuggedy swamp of South Carolina: a back-barrier estuarine coal-forming environment // *Journal of Sedimentary Research.* – 1979. – V. 49. – № 1. – P. 133–143.
14. Yudovich Y.E., Ketris M.P. Arsenic in coal: a review // *International Journal of Coal Geology.* – 2005. – V. 61. – № 3–4. – P. 141–196.
15. Abiogenic and biogenic forms of migration compounds in swamps of different genesis / L.I. Inisheva, E.V. Porokhina, A.V. Golovchenko, L.W. Szajdak // Processes and phenomena on the boundary between biogenic and abiogenic nature: VI International Symposium. – Saint-Petersburg: Saint-Petersburg State University, 2020. – P. 277–295. DOI: 10.1007/978-3-030-21614-6_16.
16. Болотные системы Западной Сибири и их природоохранное значение / О.Л. Лисс, Л.И. Абрамова, Н.А. Автюк, Н.А. Березина, Л.И. Инишева, Т.В. Курнишкова, З.А. Слуха, Т.Ю. Толпышева, Н.К. Шведчикова / под ред. В.Б. Куваева. – Тула: Гриф и К°, 2001. – 584 с.
17. Eurasian mires of the Southern Taiga Belt: modern features and response to Holocene palaeoclimate / T. Minayeva, W. Bleuten, A. Sirin, E.D. Lapshina // *Wetlands and Natural Resource Management. Ecological Studies.* V. 190 / Eds. J.T.A. Verhoeven, B. Beltman, R. Bobbink, D.F. Whigham. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. – P. 315–341.
18. Картографирование таежных болот Западной Сибири на основе дистанционной информации / И.Е. Терентьев, И.В. Филиппов, А.Ф. Сабрекова, М.В. Глаголева, Ю.А. Курбатова, Ш. Максютов // *Известия РАН. Серия географическая.* – 2020. – Т. 84. – № 6. – С. 920–930. DOI: 10.31857/S2587556620060102.
19. Савичев О.Г., Шмаков А.В. Вертикальная зональность и внутриторгидровые изменения химического состава вод Тимирязевского болота (Томск, Западная Сибирь) // *Известия Томского политехнического университета.* – 2012. – Т. 320. – № 1. – С. 156–156.
20. Шмаков А.В. Гидрохимический режим заболоченных территорий в подтаежной зоне Западной Сибири (на примере Тимирязевского болота у г. Томска): автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 2016. – 21 с.
21. Колоколова О.В. Геохимия подземных вод района Томского водозабора: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 2003. – 21 с.
22. Межибор А.М. Экогеохимия элементов-примесей в верховых торфах Томской области: автореф. ... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 2009. – 22 с.
23. Динамика гидроморфных экосистем в зоне действия Томского водозабора / Н.В. Климова, Н.А. Чернова, Е.Н. Пац, А.Г. Дюкарев // Природопользование и охрана природы: Охрана памятников природы, биологического и ландшафтного разнообразия Томского Приобья и других регионов России: Материалы IX Всероссийской с международным участием научно-практической конференции. – Томск: ИМКЭС СО РАН, 2020. – С. 176–180. DOI: 10.17223/978-5-94621-954-9-2020-42.
24. Состояние геологической среды (недр) на территории Сибирского федерального округа в 2018 г. Информационный бюллетень / под ред. В.А. Лыготина. – Томск: Филиал «Сибирский региональный центр ГМСН», ФГБУ «Гидроспецгеология», 2019. – Вып. 15. – 218 с.
25. Пьяченко Н.И. Типы болотных лесов Томского стационара // Особенности болотообразования в некоторых лесных и предгорных районах Сибири и Дальнего Востока / под ред. Н.И. Пьяченко. – М.: Наука, 1965. – С. 97–113.
26. ГОСТ 17644-83. Торф. Методы отбора проб из залежи и обработки их для лабораторных испытаний. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 12 с.
27. Manual on Stream Gauging. V. I. Fieldwork. WMO. No. 1044. – Geneva, Switzerland: World Meteorological Organization, 2010. – 252 p.
28. Geochemical barriers in oligotrophic peat bog (Western Siberia) / O. Savichev, E. Soldatova, M. Rudmin, A. Mazurov // *Applied Geochemistry.* – 2020. – V. 113. – 104519. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.104519.
29. Geochemical and mineralogical features of the substrates of the Vasyugan Mire, Western Siberia, Russia / M. Rudmin, M.J. Wilson, L. Wilson, O. Savichev, T. Yakich, M. Shaldybin, A. Ruban, R. Tabakaev, K. Ibraeva, A. Mazurov // *Catena.* – 2020. – V. 194. – 104781. DOI: 10.1016/j.catena.2020.104781.
30. ГОСТ 26801-86. Торф. Метод определения зольности в залежи. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 5 с.
31. СП 33-101-2003. Свод правил по проектированию и строительству. Определение основных расчетных гидрологических характеристик. – М.: Госстрой России, 2004. – 72 с.
32. Drever J.I. The geochemistry of natural waters. – Englewood Cliffs: Prentice-Hall, Inc., 1982. – 440 p.
33. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth // *Geochemistry International.* – 2008. – V. 46. – № 13. – P. 1285–1398.
34. Clay mineral solubility from aqueous equilibrium: Assessment of the measured thermodynamic properties / S. Gaboreau, H. Gailhanou, Ph. Blanc, Ph. Vieillard, B. Made // *Applied Geochemistry.* – 2020. – V. 113. – 104465. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.104465.
35. Бахнов В.К. Почвообразование. Взгляд в прошлое и настоящее (биосферные аспекты). – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. – 117 с.

Поступила 24.02.2021 г.

Информация об авторах

- Савичев О.Г.**, доктор географических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.
- Рудмин М.А.**, кандидат геолого-минералогических наук, доцент Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.
- Мазуров А.К.**, доктор геолого-минералогических наук, профессор Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.
- Федченко А.С.**, магистрант Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.
- Рубан А.С.**, кандидат геолого-минералогических наук, доцент Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.
- Даулетова А.Б.**, аспирант отделения геологии инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 550.46

MATERIAL COMPOSITION OF PEATS OF THE TIMIRYAZEVO MIRE (TOMSK, WESTERN SIBERIA)

Oleg G. Savichev¹,
OSavichev@mail.ru

Maxim A. Rudmin¹,
RudminMA@tpu.ru

Aleksey K. Mazurov¹,
AKM@tpu.ru

Artyom S. Fedchenko¹,
Artem_Fedchenko97@mail.ru

Alexey S. Ruban¹,
Ruban@tpu.ru

Aigerim B. Dauletova¹,
lkerimdb@gmail.com

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

Relevance. Mires are simultaneously the indicator of the environment condition, including the river and ground waters connected to mires. It is especially in the area of accommodation of a large drinking water supply system, for example, the Tomsk system of drinking water supply from groundwaters.

The aim of the research is to reveal the changes of the chemical composition (acid peat extracts) and mineral inclusions as indicators of mire formation conditions according to nature and anthropogenic influence in the peat deposit of the Timiryazevo mire (the western corner of Tomsk city, Western Siberia).

Methods: methods of definition of chemical and mineral composition of peat and soils, statistical methods.

Results and conclusions. An uneven change of ash content, Al, Ti, Cr and other elements was revealed with a maximum in the upper and lower layers of the peat deposit in proportion to mineral sources (atmospheric dust and underlying clays, respectively) for mesotrophic Timiryazevo mire in the Tom river valley near the Tomsk city. An assumption is made about the presence of a general mechanism for peat formation and the transformation of mineral inclusions in mires based on the environment filtration properties taking into account the previously obtained data for the Vasyugan mire. The main features are the biochemical transformation of mineral substances coming from the atmosphere, or surface and ground flow from drylands. As a result, the substance is in a dissolved, colloidal and suspended form in the active horizon. Mineral phases are formed in the inert horizon. Trace elements co-precipitate on the surface of these particles (also particles of hydroxides) and authigenic minerals including phosphates of rare earth elements are formed. The velocity and direction of these processes depend on the geomorphological and hydrological conditions that determine the emergence and functioning of geochemical barriers.

Key words:

Chemical and mineral composition, peat deposit, geochemistry, Timiryazevo mire, Tomsk city, Western Siberia.

The research was financially supported by the RFBR grants no. 18-55-80015 and 18-05-00302.

REFERENCES

1. Limpens J., Berendse F., Blodau C., Canadell J.G., Freeman C., Holden J., Roulet N., Rydin H., Schaepman-Strub G. Peatlands and the carbon cycle: from local processes to global implications – a synthesis. *Biogeosciences*, 2008, vol. 5, pp. 1475–1491.
2. Shotyk W. Review of the inorganic geochemistry of peats and peatland waters. *Earth-Science Reviews*, 1988, vol. 25, pp. 95–176.
3. Steinmann P., Shotyk W. Geochemistry, mineralogy, and geochemical mass balance on major elements in two peat bog profiles (Jura Mountains, Switzerland). *Chemical Geology*, 1997, vol. 138, pp. 25–53.
4. Raghoebarsing A.A., Smolders A.J.P., Schmid M.C., Rijpstra W.I.C., Wolters-Arts M., Derkens J., Jetten M.S.M., Schouten S., Sinninghe Damsté J.S., Lamers L.P.M. Methanotrophic symbionts provide carbon for photosynthesis in peat bogs. *Nature*, 2005, vol. 436, pp. 1153–1156.
5. GOST 21123-85. *Torf. Terminy i opredeleniya* [SS 21123-85. Peat. Terms and definitions]. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1985. 85 p.
6. Cohen A.D., Spackman W., Raymond R. Interpreting the characteristics of coal seams from chemical, physical and petrographic studies of peat deposits. *Geological Society, Special Publications*. London, 1987, vol. 32, pp. 107–125.
7. Arbuzov S.I., Maslov S.G., Finkelman R.B., Mezhibor A.M., Il'enok S.S., Blokhin M.G., Peregudina E.V. Modes of occurrence of rare earth elements in peat from Western Siberia. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, no. 10, pp. 1–22. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.10.012.
8. Bernstein L.R. Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, vol. 49, pp. 2409–2422.
9. Lishtvan I.I., Bazin E.T., Kosov V.I. *Fizicheskie protsessy v torfyanakh zalezakh* [Physical processes in peat deposits]. Minsk, Nauka i tekhnika, 1989. 287 p.
10. Dai S., Graham I.T., Ward C.R. A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal. *International Journal of Coal Geology*, 2016, vol. 159, pp. 82–95.
11. Hedges J.I., Ertel J.R., Leopold E.B. Lignin geochemistry of a Late Quaternary sediment core from Lake Washington. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, vol. 46, pp. 1869–1877.

12. Ogala J., Siavalas G., Christianis K. Coal petrography, mineralogy and geochemistry of lignite samples from the Ogwashi–Asaba Formation, Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*, 2012, vol. 66–67, pp. 35–45.
13. Staub J.R., Cohen A.D. The Snuggedy swamp of South Carolina: a back-barrier estuarine coal-forming environment. *Journal of Sedimentary Research*, 1979, vol. 49, pp. 133–143.
14. Yudovich Y.E., Ketris M.P. Arsenic in coal: a review. *International Journal of Coal Geology*, 2005, vol. 61, pp. 141–196.
15. Inisheva L.I., Porokhina E.V., Golovchenko A.V., Szajdak L.W. Abiogenic and biogenic forms of migration compounds in swamps of different genesis. *Processes and phenomena on the boundary between biogenic and abiogenic nature. VI International Symposium*. Saint-Petersburg, Saint-Petersburg State University, 2020. pp. 277–295. DOI: 10.1007/978-3-030-21614-6_16.
16. Liss O.L., Abramova L.I., Avetov N.A. *Bolotnye sistemy Zapadnoy Sibiri i ikh prirodokhrannoe znachenie* [Bog of Western Siberia and their conservation value]. Tula, Grif i K° Publ., 2001. 584 p.
17. Minayeva T., Bleuten W., Sirin A., Lapshina E.D. Eurasian mires of the Southern Taiga Belt: modern features and response to Holocene palaeoclimate. *Wetlands and Natural Resource Management. Ecological Studies*. Vol. 190. Eds. J.T.A. Verhoeven, B. Beltman, R. Bobbink, D.F. Whigham. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2006. pp. 315–341.
18. Terentyeva I.E., Filippov I.V., Sabrekova A.F., Glagoleva M.V., Kurbatova Yu.A., Maksyutov Sh. Mapping of taiga bogs in Western Siberia based on remote sensing information. *Izvestiya RAN. Seriya geograficheskaya*, 2020, vol. 84, no. 6, pp. 920–930. In Rus. DOI: 10.31857/S2587556620060102.
19. Savichev O.G., Shmakov A.V. Vertical zoning and intra-annual changes in the chemical composition of the waters of the Timiryazev bog (Tomsk, Western Siberia). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 1, pp. 156–156. In Rus.
20. Shmakov A.V. *Gidrogeokhimicheskiy rezhim zabolochennykh territoriy v podtayezhnnoy zone Zapadnoy Sibiri (na primere Timiryazevskogo болота u g. Tomsk)*. Avtoreferat Diss. Kand. nauk [Hydrogeochemical regime of wetlands in the subtaiga zone of Western Siberia (on the example of the Timiryazevsky bog near the city of Tomsk)]. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2016. 21 p.
21. Kolokolova O.V. *Geokhimiya podzemnykh vod rayona Tomskogo vodozabora*. Avtoreferat Diss. Kand. nauk [Geochemistry of groundwater in the Tomsk water intake area. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2003. 21 p.
22. Mezhibor A.M. *Ekogeokhimiya elementov-primesey v verkhovyykh torfakh Tomskoy oblasti*. Avtoreferat Diss. Kand. Nauk [Ecogeochimistry of accessories elements in riding peats of the Tomsk area. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2009. 22 p.
23. Klimova N.V., Chernova N.A., Pats E.N., Dyukarev A.G. Dinamika gidromorfnykh ekosistem v zone deystviya Tomskogo vodozabora [Dynamics of hydromorphic ecosystems in the area of the Tomsk water intake]. *Prirodopolzovaniye i okhrana prirody: Okhrana pamyatnikov prirody, biologicheskogo i landshaftnogo raznoobraziya Tomskogo Priobyia i drugikh regionov Rossii* [Dynamics of hydromorphic ecosystems in the area of the Tomsk wa-
- ter intake]. Tomsk, Institute of monitoring SB RAS Publ., 2020. pp. 176–180. DOI: 10.17223/978-5-94621-954-9-2020-42.
24. Sostoyanie geologicheskoy sredy (nedr) na territorii Sibirskogo federalnogo okruga v 2018 g. [Condition of the geological environment (subsoil) in the territory of Siberian Federal District in 2018.]. *Informatsionny byulleten* [Information bulletin]. Ed. by V.A. Lgotin. Tomsk, Siberian Federal centre «GMSN» branch, Gidrospetsgeologiya Publ., 2019. Iss. 15, 218 p.
25. Pyavchenko N.I. *Tipy bolotnykh lesov Tomskogo statcionara* [Types of bog forests of the Tomsk station]. *Osobennosti bolo-toobrazovaniya v nekotorykh lesnykh i predgornikh rayonakh Sibiri i Dalnego Vostoka* [Peculiarities of bog formation in some forest and foothill regions of Siberia and the Far East]. Moscow, Nauka Publ., 1965. pp. 97–113.
26. GOST 17644-83. *Torf. Metody otbora pro biz zalezhi i obrabotki ikh dlya laboratornykh ispytany* [SS 17644-83 Peat. Methods of sampling from deposit and preparation of samples for laboratory tests]. Moscow, Izdatelstvo standartov Publ., 1983. 12 p.
27. *Manual on Stream Gauging*. Vol. I. *Fieldwork*. WMO-No. 1044. Geneva, Switzerland, World Meteorological Organization, 2010. 252 p.
28. Savichev O., Soldatova E., Rudmin M., Mazurov A. Geochemical barriers in oligotrophic peat bog (Western Siberia). *Applied Geochemistry*, 2020, vol. 113, 104519. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.104519.
29. Rudmin M., Wilson M.J., Wilson L., Savichev O., Yakich T., Shal'dybin M., Ruban A., Tabakaev R., Ibraeva K., Mazurov A. Geochemical and mineralogical features of the substrates of the Vasyugan Mire, Western Siberia, Russia. *Catena*, 2020, vol. 194, 104781. DOI: 10.1016/j.catena.2020.104781.
30. GOST 26801-86. *Torf. Metod opredeleniya zolnosti v zalezhi* [SS 26801-86 Peat. Method for determination of ash content in deposit]. Moscow, Izdatelstvo standartov Publ., 1986. 5 p.
31. SP 33-101-2003. *Svod pravil po proyektirovaniyu i stroitelstvu. Opredelenie osnovnykh raschetynykh hidrologicheskikh kharakteristik* [Code of rules for design and construction. Determination of the main calculated hydrological characteristics]. Moscow, Gosstroy of Russia Publ., 2004. 72 p.
32. Drever J.I. *The geochemistry of natural waters*. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, Inc., 1982. 440 p.
33. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth. *Geochemistry International*, 2008, vol. 46, no. 13, pp. 1285–1398.
34. Gabreau S., Gailhanou H., Blanc Ph., Vieillard Ph., Made B. Clay mineral solubility from aqueous equilibrium: Assessment of the measured thermodynamic properties. *Applied Geochemistry*, 2020, vol. 113, 104465. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.104465.
35. Bakhnov V.K. *Pochvoobrazovanie. Vzglyad v proshloe i nastoyashchee (biosfernye aspekty)* [Soil formation. A look into the past and the present (biospheric aspects)]. Novosibirsk, SB RAS Publ. house, 2002. 117 p.

Received: 24 February 2021.

Information about the authors

- Oleg G. Savichev**, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.
- Maxim A. Rudmin**, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.
- Aleksey K. Mazurov**, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.
- Artyom S. Fedchenko**, student, National Research Tomsk Polytechnic University.
- Alexey S. Ruban**, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.
- Aigerim B. Dauletova**, graduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 552.5:551.21:551.762

ВУЛКАНОГЕННЫЕ ПРОСЛОИ В БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЕ ЗАПАДНО-СИБИРСКОГО ОСАДОЧНОГО БАССЕЙНА

Кондрашова Елена Сергеевна^{1,2},
deeva@yandex.ru

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

² АО «ТомскНИПИнефть»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Мира, 72.

Актуальность. Детальное изучение вещественного состава и особенностей строения выделенных в отложениях баженовской свиты вулканогенных горизонтов позволит уточнить закономерности их регионального формирования и распределения на территории Западно-Сибирского осадочного бассейна, а также получить новые данные о вулканизме, проявленном в верхнеюрское время на территории исследования.

Цель: определение особенностей состава и строения аномально люминесцирующих горизонтов баженовской свиты, доказывающих их вулканогенное происхождение, а также поиск закономерностей их распределения на территории исследования.

Объекты: осадочные породы, люминесцирующие прослои и вмещающие отложения баженовской свиты.

Методы: рентгенофазовый анализ, петрографический анализ.

Результаты. В центральной и юго-восточной части Западно-Сибирского осадочного бассейна в отложениях баженовской свиты обнаружены люминесцирующие в ультрафиолетовом освещении прослои мощностью 0,2–45 см. Изучение минерального состава, особенностей строения и структурно-текстурных признаков выделенных горизонтов позволило определить природу их образования как вулканогенно-пирокластическую. Предполагается, что исследуемые прослои образовались в результате диа- и катагенетического преобразования вулканокластического материала туфовых осадков в обстановке застывшего моря с высоким содержанием органического вещества. По результатам проведенных исследований выявлены два типа вулканогенных горизонтов, которые отличаются друг от друга по минеральному, петрографическому и химическому составу. Первый горизонт отнесен к глинистому типу. Он сложен в основном глинистыми минералами (каолинитом и смешаннослойными минералами иллит-смектитового ряда) с примесью обломочного алевритового материала. Второй горизонт характеризуется преимущественно кремнистым (кварцевым) составом и отнесен к кремнистому типу. Каждый из выделенных горизонтов обособлен в разрезе и соответствует своему вулканическому событию позднеюрского времени.

Ключевые слова:

Западная Сибирь, баженовская свита, минералогия, петрография, вулканогенный материал.

Введение

В центральной и юго-восточной части Западно-Сибирского бассейна (площадь исследования охватывает около 500 км с запада на восток и около 400 км с севера на юг) в отложениях баженовской свиты автором были обнаружены «необычные» прослои, обладающие характерной особенностью – аномальным ярким люминесцирующим свечением в ультрафиолетовом свете. Изучаемые прослои были отмечены в 63 скважинах на 12 площадях (месторождениях) в центральной части Западно-Сибирского бассейна – Широтное Приобье (Ханты-Мансийский автономный округ, далее ХМАО) и в 41 скважине на 30 площадях (месторождениях) в юго-восточной части бассейна (Томская область). Ранее проведённые исследования петрографии и минералогии выделенных прослоев подтвердили их вулканическое происхождение [1–4].

Присутствие вулканогенного материала в юрских отложениях Западно-Сибирского бассейна, в том числе и в породах баженовской свиты, отмечалось многими исследователями [5–13].

В западной части Западно-Сибирского осадочного бассейна (Шаймский, Красноленинский, Северо-Сосьвинский и Салымский районы) описаны наиболее обогащенные вулканическим материалом верхнеюрские разрезы. По данным А.В. Вана и соавторов,

вулканогенные прослои представлены в основном литотекстурными туфами и туффитами, туфогенными аргиллитами, туфоалевролитами [7]. По данным Л.В. Ровиной и соавторов, на всей территории центральной части в породах баженовской свиты встречается вулканогенный материал в разном количестве и разной степени сохранности [6]. В работе Г.Н. Черкасова и др. указано, что пирокластический материал в верхнеюрских отложениях (оксфорд–киммеридж-титон) в Приенисейской зоне Западно-Сибирской плиты представлен туфами риолитов и дацитов, туфогенными аргиллитами, известковыми литотекстурными туффитами [12].

И.В. Панченко с соавторами, Е.Е. Оксенойд и Т.Д. Булатовым, а также В.А. Бумагиной и соавторами отмечены подобные тонкие глинистые прослои туфов и туффитов, обладающие яркой люминесценцией в центральной части Западно-Сибирского бассейна (Среднее Приобье) [9–11, 13].

Некоторые исследователи выражают сомнение в присутствии и значительном влиянии в породах баженовской свиты вулканогенного и эксплантативного материала [14].

Актуальность проведенной работы обусловлена поступлением новых данных о присутствии вулканогенного материала в отложениях баженовской свиты

в юго-восточной и центральной части Западно-Сибирского бассейна. Проведено детальное изучение строения выделенных вулканогенных прослоев и их типизация по структурно-текстурным особенностям и вещественному составу. Изучение особенностей состава и строения прослоев позволит получить новые данные о проявлении вулканизма в породах баженовской свиты и определить закономерности распространения вулканогенного материала на исследуемой территории.

Характеристика объекта исследования

При изучении отложений баженовской свиты обнаружены прослои с яркой люминесценцией в ультрафиолетовом освещении от желтого до оранжевого цвета.

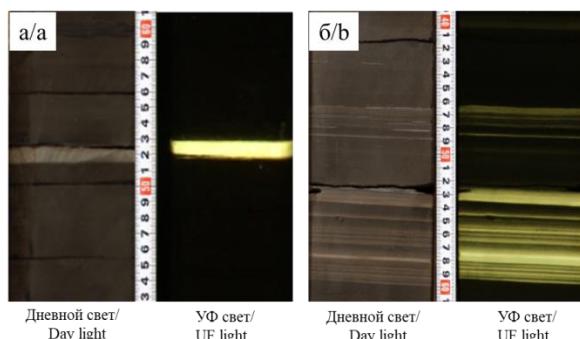


Рис. 1. Фотографии люминесцирующих прослоев в керне скважин: а) прослои I группы; б) прослои II группы. Фотографии керна выполнены в дневном и ультрафиолетовом (УФ) свете

Fig. 1. Photo of luminescent layers in the core of wells: a) layers of I group; b) layers of II group. Photo have done in daylight and ultraviolet (UV) light

Выявленные люминесцирующие прослои по комплексу признаков (цвет, мощность, текстура) разделены на две группы. I группа представляет собой прослои мощностью 0,2–1,5 см (рис. 1, а). II группа – ритмичное переслаивание с суммарной мощностью 5–45 см, состоящее из тонких люминесцирующих слойков и слойков без свечения, обогащенных органическим веществом (рис. 1, б). В пределах разреза одной скважины нередко отмечается одновременное нахождение прослоев разных групп. При этом еди-

ничные маломощные прослои I группы всегда находятся выше по разрезу, чем прослои II группы. Расстояние между группами составляет 1,5–10 м (рис. 2, а).

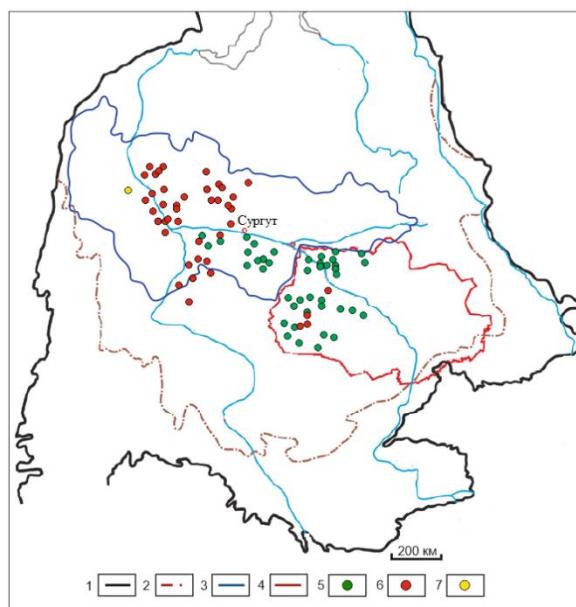


Рис. 2. Схема распределения площадей (месторождений) с выделенными вулканогенными люминесцирующими горизонтами на территории Западно-Сибирской плиты. 1 – границы Западно-Сибирской плиты; 2 – граница распространения юрских отложений; 3 – территориальная граница ХМАО; 4 – территориальная граница Томской области; 5–7 – площади с выявленными люминесцирующими прослоями: 5 – по данным Е.С. Кондрашовой [4]; 6 – по данным И.В. Панченко и др. [9, 10]; 7 – по данным В.А. Бумагиной и др. [13]

Fig. 2. Scheme of distribution of areas (deposits) with distinguished volcanic luminescent horizons in the Western Siberian plate. 1 – boundaries of the Western Siberian plate; 2 – boundary of distribution of Jurassic deposits; 3 – territorial border of the Khanty-Mansi Autonomous Okrug; 4 – territorial border of the Tomsk region; 5–7 – areas with identified luminescent interlayers: 5 – according to E.S. Kondrashova [4]; 6 – according to I.V. Panchenko et al. [9, 10]; 7 – according to V.A. Bumagina et al. [13]

Таблица. Минеральный состав образцов люминесцирующих прослоев баженовской свиты, %
Table. Mineral composition of samples of luminescent layers of the Bazhenov formation, %

Группа прослоев Layers group	Тип прослоев Type of layers	Каолинит Kaolinite	CCM* Mixed layer minerals	Иллит Illite	Кварц Quartz	ПШ* Feldspars	Карбонатные минералы Carbonate minerals	Пирит Pyrite	Барит Barite
I	Глинистый тип/Тип А Clay type/Type A	60–80	10–30	1–2	1,5–6	1–5	1–2	3–5	1–5
	Глинистый тип/Тип Б Clay type/Type B	3–20	60–80	1–3	1–5	2–10	0–1	3–5	1–5
II	Кремнистый тип Siliceous type	1–2	–	1–2	70–90	1–7	1–3	1,5–6	–

Примечание: CCM* – смешаннослойные минералы, ПШ** – полевые шпаты.

Выделенные люминесцирующие прослои были обнаружены автором более чем в 100 скважинах в юго-восточной и центральной частях Западно-Сибирского осадочного бассейна. Площадь территории исследования охватывает около 500 км с запада на восток и около 400 км с севера на юг (рис. 2).

По результатам ранее проведенных исследований установлен минеральный состав каждой выделенной группы прослоев [1, 4]. На основе полученных данных была произведена типизация прослоев по минеральному составу (таблица). Породы I группы прослоев отнесены к глинистому типу. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) основными компонентами в них являются глинистые минералы (60–80 %) – каолинит и смешаннослойные минералы (ССМ) иллит-смектитового ряда. По преобладающему минеральному компоненту породы разделены на два типа: тип А – преобладающий компонент – каолинит, тип Б – смешаннослойные минералы.

Главным минеральным компонентом состава образцов II группы является кварц (до 90 %), на основании чего данная группа прослоев отнесена к кремнистому типу.

Методика исследования

Для проведения исследования были выбраны скважины, пробуренные в центральной и юго-восточной части бассейна, в разрезах которых выделенные прослои обладают наиболее ярким и интенсивным свечением в УФ свете, а также с достаточной для проведения анализов мощностью. Образцы отобраны непосредственно из люминесцирующих прослоев и вмещающих их глинисто-кремнистых пород.

Для изучения минерального состава и особенностей строения люминесцирующих прослоев и вмещающих их пород применялся петрографический и рентгенофазовый анализ. Исследования проводились автором в лаборатории седиментологии АО «ТомскНИПИнефть». Петрографический анализ выполнялся с использованием поляризационного микроскопа Olympus BX51 со встроенной цифровой камерой. Количественный рентгенофазовый валовый анализ проводился с использованием рентгеновского дифрактометра RIGAKU Ultima IV.

Результаты исследования и их обсуждение

Природа образования люминесцирующих прослоев глинистого типа

Изученные прослои глинистого типа по особенностям вещественного состава, структурным и текстурным признакам, выявленным при изучении прослоев петрографическим и рентгенографическим методами, отнесены к породам со значительной примесью пирокластического пеплового материала.

Одним из ярких признаков вулканогенной (пепловой) природы формирования прослоев служат их текстурно-структурные особенности и особенности распределения в отложениях. Для изучаемых прослоев глинистого типа характерна более светлая окраска, ровные четкие границы с выше- и нижележащими от-

ложениями (рис. 1, а). Мощность прослоев составляет 0,1–1,2 см.

По результатам петрографического исследования породы данной группы представлены аргиллитами с примесью разнозернистого алевритового (до псаммитового) обломочного материала. Текстура неясная, волнисто-слоистая, подчеркнутая тонкими намывами органического вещества (ОВ), аутигенным пиритом и чешуйками глинистых минералов. Соотношение глинистой матрицы и обломочного материала в породах составляет 70/30. Основная масса породы сложена неразличимым глинисто-гидрослюдистым материалом. Глинистые минералы по данным РФА представлены каолинитом, ССМ иллит-смектитового ряда, редко – иллитом/мусковитом. Глинистые частицы имеют волокнистую, чешуйчатую и спутанную форму.

Среди обломочной части отмечаются остроугольные, копьевидные зерна кварца, реже таблитчатые зерна полевых шпатов (ПШ), мало подверженные постседиментационным преобразованиям. Для пород характерно неравномерное, чаще градационное (по направлению к нижней границе слоя) распределение несортированного обломочного материала (рис. 3, а, б). На контакте слоя наблюдаются угловатые обломочные зерна, вдавленные, врезанные во вмещающий нижний слой (рис. 3, в, г). Отмечаются обломки пород, которые структурно и по оптическим признакам напоминают обломки кремнистых пород и/или окремненных кислых эфузивных пород (по составу соответствующих риолитам). Отмечаются также обломки кремнисто-глинистого состава.

Все описанные выше признаки могут свидетельствовать о наличии в осадке материала вулканогенного (пеплового) происхождения и последующего его постседиментационного преобразования. Предполагается, что слагающие основную массу прослоев глинистые минералы имеют аутигенное происхождение и являются результатом вторичного преобразования пеплового материала (преимущественно вулканического стекла) на стадии диа- и катагенеза.

При анализе полученных результатов исследований минерального состава и сопоставлении их с местонахождением изучаемых разрезов отмечено, что прослои с преимущественно каолинитовым составом характерны для разрезов юго-восточной части бассейна, а прослои со смешаннослоистым составом – для разрезов центральной части. Предполагается, что отложения свиты в юго-восточной части в своем составе имеют большее количество обломочного материала (ПШ, обломков пород) из-за близости источника сноса и претерпели более значительную проработку постседиментационными процессами.

По мнению А.В. Вана и Ю.П. Казанского полное преобразование почти каждой алюмосиликатной породы приводит к образованию каолинита, а частичное – к образованию монтмориллонита. Образование каолинита по алюмосиликатным минералам происходит под воздействием более интенсивных процессов выщелачивания и разложения (чем при образовании монтмориллонита) [5].

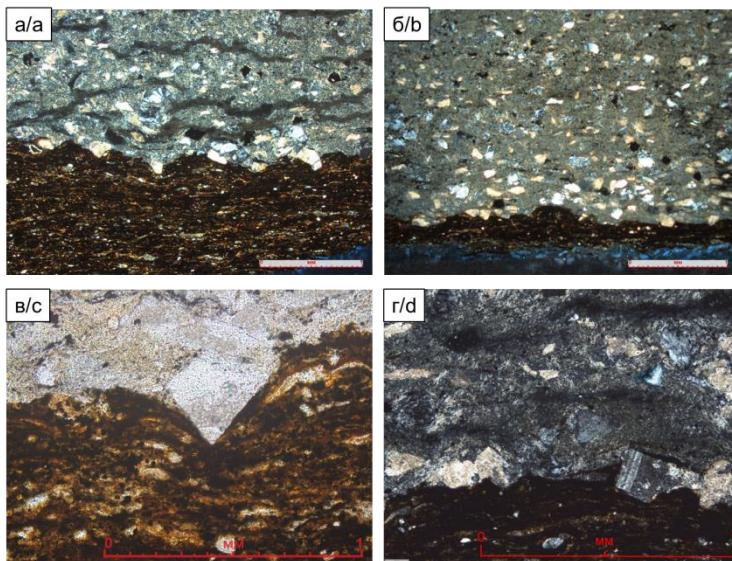


Рис. 3. Микрофотографии люминесцирующих прослоев глинистого типа: а, б) граница прослоя и обогащенных ОВ вмещающих пород, неравномерное (градационное) распределение несортированного обломочного материала в основной глинистой массе породы; в, г) обломочные зерна на границе прослоя. а, б, г – с анализатором, в – без анализатора.

Fig. 3. Photomicrographs of luminescent layers of clay type: a, b) boundary of layer and host rocks enriched with organic matter, uneven (gradational) distribution of unsorted clastic material in the clay matrix; c, d) clastic grains at the boundary of the layer. a, b, d – cross-polarized light, c – plane-polarized light

На пепловую природу образования прослоев глинистого типа также указывают ранее выявленные геохимические особенности пород [2, 4]. Об этом свидетельствует, например, аномально высокое содержание тория в породах (диапазон концентраций 44,7–77,3 г/т). Наиболее вероятным источником поступления тория в исследуемые породы может служить вулканогенный пепел риолитового или щелочно-риолитового состава. Выделенные торий-содержащие горизонты имеют незначительные мощности (до 1 см), но при этом простираются на сотни километров и могут являться следствием обширного пеплопада в верхнеюрское время.

Для прослоев глинистого типа также характерно низкое содержание органического вещества. По ранее полученным данным пиролитического метода содержание C_{opr} составляет 0,2–2,7 % [4]. Предполагается, что понижение концентраций ОВ в исследуемых горизонтах вызвано резкой сменой условий при осадконакоплении в иловых водах. Подобные условия могут быть вызваны единовременным поступлением в осадок пирокластического пеплового материала и его смешивание с осадками нормальной морской седиментации. Пепловые продукты обладают высокой реакционной способностью, также в них могут присутствовать токсичные элементы (Hg, Cd, As и др.), что может оказывать пагубное влияние на жизнедеятельность организмов и приводить к их гибели [15, 16]. Отмечено, что содержание As в исследованных породах глинистого типа составляет 33 г/т, что почти в два раза превышает его содержание во вмещающих породах [4].

Особенности распределения редкоземельных элементов, полученные значения лантан-иттербиевого отношения и титанового модуля, положение изучаемых

образцов на диаграмме Дж.А. Винчестера и Р.А. Флойда указывают на кислый риолит-дацитовый состав исходного пеплового материала при формировании глинистого типа прослоев [4].

Таким образом, природа формирования аномально люминесцирующих прослоев глинистого типа определена как вулканогенная пепловая, а породы могут быть названы туфогенными аргиллитами.

Подобные глинистые прослои с яркой люминесценцией в породах баженовской свиты на территории центральной части бассейна были выявлены и описаны в работах И.В. Панченко и соавторов, Е.Е. Оксенойд и Т.Д. Булатова, В.И. Афонина и соавторов [9–11, 17]. Согласно В.И. Афонину и соавторам в глинисто-кремнистых породах свиты установлены прослои туфов и прослои с обломками андезитов и их предположительная связь с крупными изверженными провинциями [17].

По данным И.В. Панченко и соавторов [9–11], Е.Е. Оксенойд и Т.Д. Булатова [11] в керне скважин баженовской свиты (Среднее Приобье) обнаружены серии темно-бурых тонких ярко люминесцирующих прослоев. По результатам исследований минерального состава показано, что прослои сложены преимущественно глинистыми минералами: смешаннослойными и каолинитом, также присутствуют ПШ, кварц, пирит и карбонатные минералы. По данным петрографического изучения шлифов авторами выявлено множество цеолитизированных зерен плагиоклаза, а также признаки присутствия пирокластического материала (идиоморфные, кольцевидные зерна кварца и ПШ). По особенностям минерального и химического состава исследователи определили люминесцирующие прослои как туфы и туффиты. На TAS-диаграмме образцы находятся в поле андезибазальтов

нормальной щелочности. Результаты изучения минерального состава и особенности пород, выявленные в настоящей работе, сопоставляются с результатами вышеупомянутых авторов.

Дж.Д. Пирсом и соавторами выявлены тонкие прослои туфов в позднемеловых (турон-сеноман) нефтематеринских сланцах провинции Eagle Ford (США) [18, 19]. Данная провинция является аналогом битуминозных отложений баженовской свиты. Минеральный состав прослоев аналогичен с составом опи-

санных в настоящей работе прослоев глинистого типа и имеет монтмориллонитовый, каолинитовый и смешанный слойный состав. В породах отмечаются угловатые вкрапленники кварца, плагиоклаза, санидина и глинистая матрица (рис. 4, а, б). Образцы из всех пепловых прослоев, изученных авторами, занимают поля базальтов-андезитов-дацитов, в единичных случаях риолитов (согласно TAS-диаграмме). Выделенные авторами прослои туфов также обладают люминесцирующим свечением в УФ свете (рис. 4, в, г).

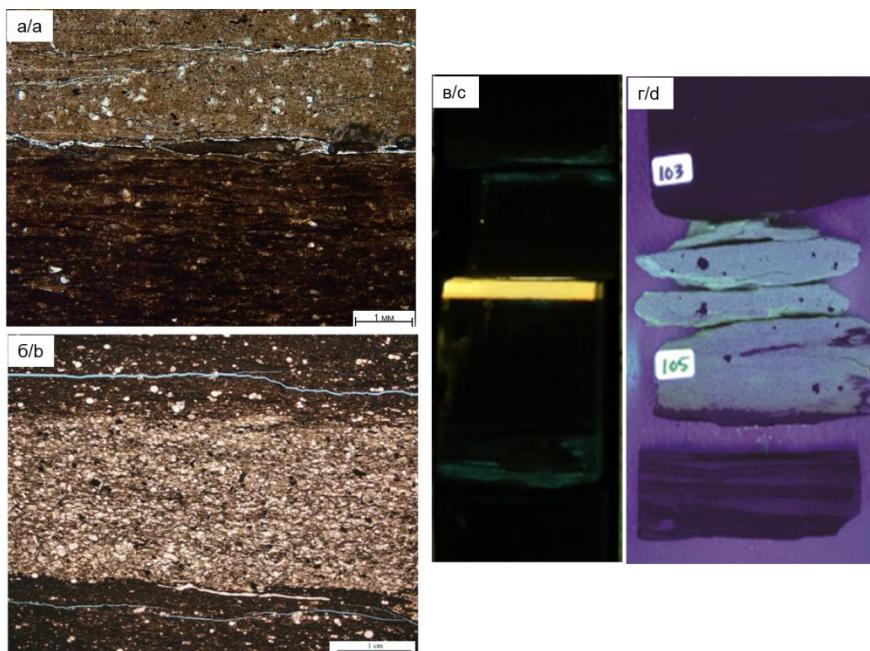


Рис. 4. Микрофотографии пепловых прослоев: а) люминесцирующие прослои глинистого типа в породах баженовской свиты; б) пепловые прослои в породах провинции Eagle Ford [18, 19]. Фотографии в УФ освещении: в) люминесцирующие прослои глинистого типа в породах баженовской свиты; г) пепловые прослои в породах провинции Eagle Ford [18, 19]

Fig. 4. Photomicrographs of ash layers: a) luminescent clay-type layers in the rocks of the Bazhenov formation; b) ash layers in the rocks of the Eagle Ford province [18, 19]. Photos under UV light: c) luminescent clay-type layers in the rocks of the Bazhenov formation; d) ash layers in the rocks of the Eagle Ford province [18, 19]

Дискуссионным вопросом остается причина люминесценции выделенных горизонтов. По результатам ранее проведенных исследований причина свечения связывается с ОВ, а именно с особенностями его преобразования в условиях «ураганного» поступления пирокластического материала и резкой смены условий в иловых водах [1, 2, 4]. По мнению И.В. Панченко и соавторов, свечение пород первоначально связывалось с присутствием натролита [9], но в более поздней работе авторы связывают свечение с баритом [10]. В работах Дж.Д. Пирса и соавторов отмечается свечение прослоев в УФ свете, но, к сожалению, они не приводят никакую информацию об этом аспекте.

Природа образования люминесцирующих прослоев кремнистого типа

Для люминесцирующих прослоев кремнистого типа таких отчетливых признаков присутствия пирокластического пеплового материала, как для прослоев глинистого типа, не наблюдается, но характер самих прослоев и их положение в разрезе могут также сви-

детельствовать об их формировании при вулканическом событии. Следует отметить, что подобные люминесцирующие прослои кремнистого состава в отложениях баженовской свиты ранее не были выявлены и изучены.

Пепловые туфы нередко образуют тонкое переслаивание, слагая ритмы. Туфовые ритмы возникают в результате периодического поступления и распределения пеплового материала при осаждении в водной среде [5]. Выделенные прослои кремнистого состава также напоминают ритмы (рис. 5). Прослои имеют светлую окраску и также отчетливо определяются на фоне «обычных» пород баженовской свиты и характеризуются ритмичным чередованием светлых люминесцирующих слоек и слойков, обогащенных органическим веществом. Суммарная мощность таких кремнистых ритмов составляет 5–45 см. Даже в пределах одной площади (месторождения) мощность таких прослоев в разных скважинах может отличаться. Предполагается, что мощность прослоев зависит от направления пеплового облака, морфологии дна

бассейна, палеотечений и мощности осадков (темперы седиментации). В центре серий в большинстве случаев отмечается слоек с наиболее ярким свечением, вверх по разрезу свечение становится менее интен-

сивным. Для люминесцирующих слойков характерны четкие ровные нижние границы и размытые верхние в виду смешивания с «обычным» не вулканогенным пирокластическим материалом.

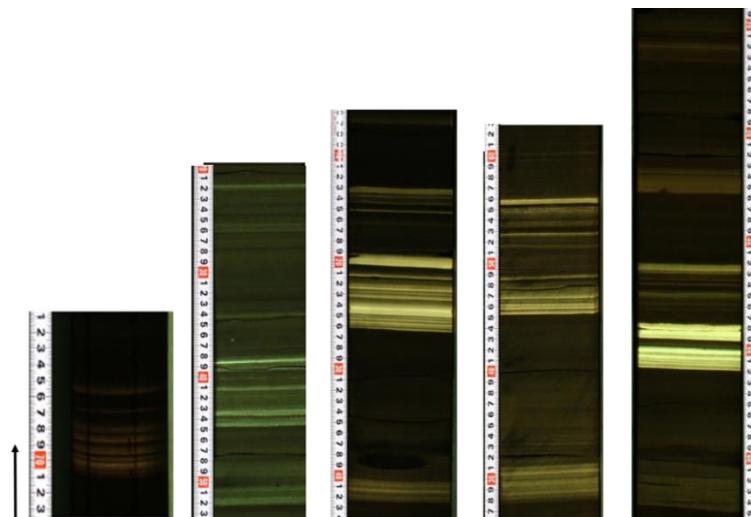


Рис. 5. Ритмичное переслаивание (серии) люминесцирующих слойков кремнистого типа. Фотографии керна в УФ свете

Fig. 5. Rhythmic layering (series) of silicon type luminescent layer. Photo of core in UV light

При петрографическом изучении отмечено, что породы сложены кварцевым агрегатом (содержание кварца до 90 %). Основную массу слагают лепидобластовые ориентированные зерна кварца с глинисто-гидрослюдистым цементом в подчиненном количестве. Предполагается, что породы претерпели значительное постседиментационное преобразование и по структурно-текстурным признакам соответствуют стадии метагенеза.

Породы по вещественному составу и текстурно-структурным признакам отнесены к алевролитам кварцевым и радиоляритам. В алевролитах отмечаются обломки линзовидной, уплощенной формы неясной природы. Обломки имеют микроструктуру, напоминающую раскристаллизованное вулканическое стекло (рис. 6). Контуры обломков не всегда четкие из-за неравномерного развития глинисто-гидрослюдистого цемента. Отмечаются остроугольные уплощенные зерна кварца (рис. 7).

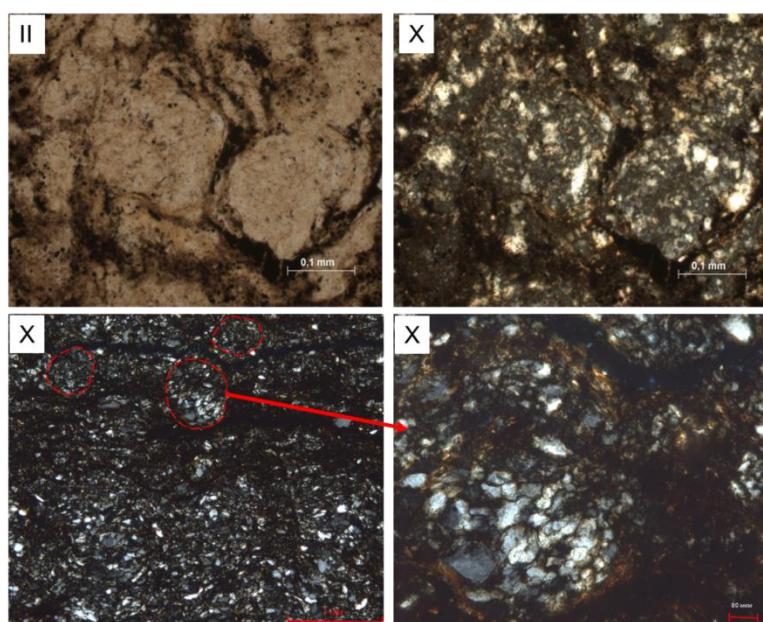


Рис. 6. Микрофотографии люминесцирующих прослоев кремнистого типа. Обломки пород (включения) линзовидной формы, предположительно, раскристаллизованного вулканического стекла. II – без анализатора, X – с анализатором

Fig. 6. Photomicrographs of luminescent siliceous layers. Fragments of rocks (debris) of lenticular form, presumably crystallized volcanic glass. II – plane-polarized light, X – cross-polarized light

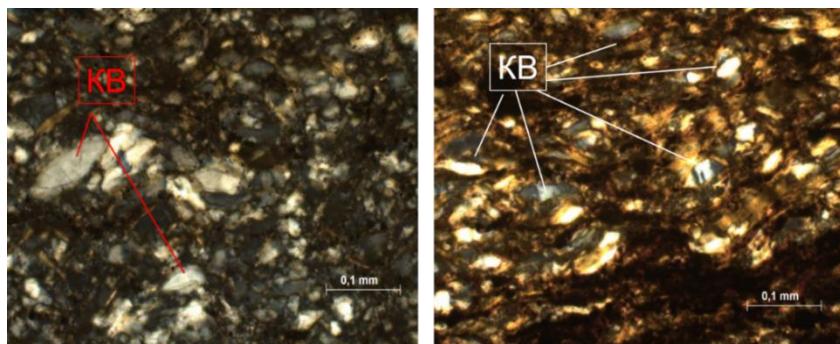


Рис. 7. Микрофотографии люминесцирующих прослоев кремнистого типа. Остроугольные обломки кварца в основной массе. KB – кварц. Фото с анализатором

Fig. 7. Photomicrographs of luminescent siliceous layers. Sharp-angled quartz fragments in the groundmass. KB – quartz. Cross-polarized light

Для кремнистых пород, представленных радиоляритами, явных признаков присутствия вулканогенного материала не наблюдается. Для радиоляритов характерны значительные процессы перекристаллизации и окремнения реликтов радиолярий.

При изучении отложений баженовской свиты многими специалистами в основании свиты выделяются кремнистые породы – силициты и глинисто-кремнистые породы [20–23]. По мнению исследователей, кремнезем имеет в основном биогенное происхождение, за счет обилия кремнийсодержащих организмов (радиолярии, реже диатомеи). В диагенетических и более поздних этапах постседиментационного преобразования отложений при уплотнении происходило растворение скелетов радиолярий, насыщение поровых вод кремнекислотой и последующее окремнение.

Широкое распространение кремнистых пород (силицитов) среди баженовских отложений нельзя объяснить одним лишь наличием кремнистых организмов. Многие исследователи объясняют обилие кремнистых отложений влиянием и проработкой осадка гидротермальными растворами на дне бассейна [22, 23]. Насыщенный кремнекислотой материал подводных экскаваций и растворов способствовал развитию организмов и формированию биогенных (радиоляриевых) толщ, а также формированию кремнистых (кварцевых) толщ. М.Ю. Зубков среди отложений свиты наряду с силицитами биогенного накопления (радиоляритами) выделяет гидротермальные силициты, представленные кремнистыми породами. Эти породы сложены многочисленными мелкими кристаллами гидротермального кварца. По данным автора, исходной породой, по которой образуются гидротермальные силициты, являются радиоляриты [23].

Е.А. Предтеченская, Л.Д. Молюшко, А.В. Ван и другие исследователи отмечают признаки подводной экскавативной деятельности в отложениях свиты (Рагозинская, Махнинская Ачимовская, Ноябрьская и других площади, Красноленинский и Салымский районы). Авторы описывают кремнистые и радиоляриевые силициты, для которых характерны повышенные значения геохимических модулей и высокие концентрации ряда элементов [7, 8, 22].

Некоторые исследователи подчеркивают роль влияния вулканизма на процессы окремнения пород. По данным Д.Д. Котельникова и А.И. Конюхова, наибольшее количество кремнезема освобождается при изменении кислого туфогенного материала [24]. Согласно М.Ю. Зубкову, источником кремнезема в породах свиты мог служить вулканический материал, который обогащал осадки кремнекислотой [23]. Поступление пирокластического материала в небольших количествах способствует привносу свободной кремнекислоты и благоприятному развитию жизнедеятельности организмов [5]. Напротив, мощное, урангное кратковременное поступление столь реакционноспособного, зачастую обогащённого токсичными элементами, вулканического материала может и пагубно влиять на биопродуктивность, вплоть до массовой гибели организмов [15], что наблюдается в исследуемых кремнистых породах.

В работе А.В. Вана и Ю.П. Казанского среди туfov выделены окремненные туфы (туфогенные силициты), которые связаны постепенными переходами как с туфосилицитами, так и с собственно силицитами осадочного происхождения, что затрудняет их точное определение [5].

Природа образования аномально люминесцирующих прослоев кремнистого типа различна. Прослои представлены двумя литотипами – алевролитами кварцевыми и радиоляритами. Радиоляриты сформировались за счет биогенного накопления. Природа формирования алевролитовых кварцевых прослоев может быть объяснена тем, что породы после седиментогенеза, в начале диагенеза, подверглись гидротермальной проработке и дополнительному обогащению привнесенным кремнеземом, а также за счет растворения панцирей радиолярий и дополнительного окварцевания.

Влияние пирокластического материала на породы кремнистого типа опосредовано. Предполагается, что пепловый материал поступал «порционно» и в относительно небольших количествах в первоначально кремнистые породы (силициты, радиоляриты) и не подвергался процессам глинизации. Влияние пеплового материала распространялось только на жизнедеятельность присутствующих организмов. Реликты

пеплового материала в породах наблюдаются только в виде редких угловатых, вытянутых зерен кварца.

Тот факт, что аномально люминесцирующие прослои кремнистого типа имеют слоистое строение и характеризуются чередованием люминесцирующих слойков без ОВ и слойков, обогащенных им, подтверждает влияние пирокластического материала на биопродуктивность, а также отражает ритмичность поступления вулканогенного материала в осадки.

Схема формирования исследуемых прослоев

Особенности строения, различия в микроэлементном и минеральном составе выделенных горизонтов говорят о разном масштабе проявления вулканической деятельности, в результате которой накопились исследуемые осадки.

На большей части площадей отмечено одновременное нахождение в разрезах скважин двух типов прослоев (кремнистых и глинистых) (рис. 8). Для некоторых площадей отмечено присутствие только глинистого типа прослоев, также присутствуют разрезы, в которых отмечены только прослои кремнистого типа, что может быть связано с особенностями накопления осадков в условиях неоднородного рельефа бассейна и с неравномерным характером оседания вулканогенного материала. Неполный отбор керна или же полное отсутствие баженовских отложений в каждой конкретной скважине затрудняет оценку наличия/отсутствия выделенных горизонтов.

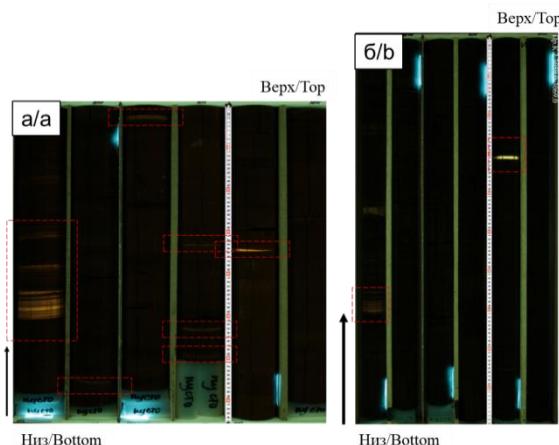


Рис. 8. Распределение люминесцирующих прослоев в разрезах скважин, вскрывающих баженовскую свиту: а) юго-восточная часть исследуемой территории (глубина 2384,3–2380,2 м); б) центральная часть (глубина 3060,6–3066,4 м). Фотографии керна в УФ свете

Fig. 8. Distribution of luminescent layers in wells of the Bаженов formation: a) the south-eastern part of the study area (depth 2384,3–2380,2 m); b) the central part (depth 3060,6–3066,4 m). Photo of core in UV light

Кремнистые прослои тяготеют к нижней, приподнятой, части разрезов, выше них по разрезу расположены тонкие единичные глинистые прослои (ближе к средней части). Расстояние между горизонтами изменяется в пределах от 1 до 10 м, что, предположительно, связано с особенностями морфологии

баженовского моря на период накопления пеплового материала, палеоветрами, палеотечениями и темпами седиментации. При этом для скважин, расположенных в юго-восточной части территории, отмечается меньшее расстояние между типами прослоев и составляет 1–5 м. Для данной части бассейна характерны меньшие мощности баженовской свиты, т. к. юго-восточная часть является периферийными областями распространения свиты. Для центральных районов Западной Сибири баженовская свита имеет большую мощность. На этой территории расстояние между типами прослоев увеличивается до 3–10 м.

Кремнистые прослои нижней части разреза чаще отмечаются в скважинах юго-восточной части территории, здесь суммарная мощность горизонтов 5–45 см. Тогда как прослои в центральных частях бассейна отмечаются реже и для них характерны меньшие мощности – 5–15 см. Расстояние от подошвы свиты до кремнистых горизонтов в юго-восточной части составляет 1,5–9 м, в центральной части бассейна – 15–22 м.

Вверх по разрезу встречаются одиночные мало мощные глинистые прослои. Количество таких прослоев по разрезу достигает 2–7 шт., мощность составляет 0,1–1,2 см. Расстояние между прослойками колеблется в разных пределах – от 1 до 6 м. В юго-восточной части в разрезах обычно встречается 4–7 прослоев, расстояние между прослойками 1–2 м. Самый последний (верхний) прослой на данной территории самый мощный (до 1,2 см) и самый яркий по свечению. В центральной части бассейна количество прослоев меньше и составляет 1–4 шт. Расстояние между одиночными прослойками увеличивается и составляет 1–6 м. При этом над самым мощным и ярким прослойком появляется более тонкий слоек (до 0,3 см), чего не наблюдается в юго-восточной части. Для центральной и юго-восточной части расстояние от последнего (верхнего) прослоя до кровли свиты установить не удалось ввиду неполного объема керна в большинстве скважин.

Схема распределения прослоев в разрезе для двух исследуемых районов приведена на рис. 9.

Тот факт, что прослои кремнистого типа отмечены в нижней части разреза баженовской свиты и по geoхимическим особенностям характеризуются более основным составом, а горизонты глинистого типа близки по составу к риолитам/дацитам и отделены от кремнистых прослоев временными интервалами, свидетельствует о том, что вулканогенный материал во время верхнеюрского накопления отложений свиты поступал неоднократно и пульсационно, таким образом, что между «выбросами» пеплового материала накапливались обогащенные ОВ осадки свиты. Такая схема вулканизма хорошо укладывается в современные представления о последовательности и частоте катастрофических извержений. Анализ строения вулканогенно-осадочных циклов или ритмов в осадочных толщах показывает, что распределение вулканокластического материала в них подчиняется определенной закономерности, выражющейся в изменении состава вулканических пеплов вверх по разрезу от основного к кислому [5].

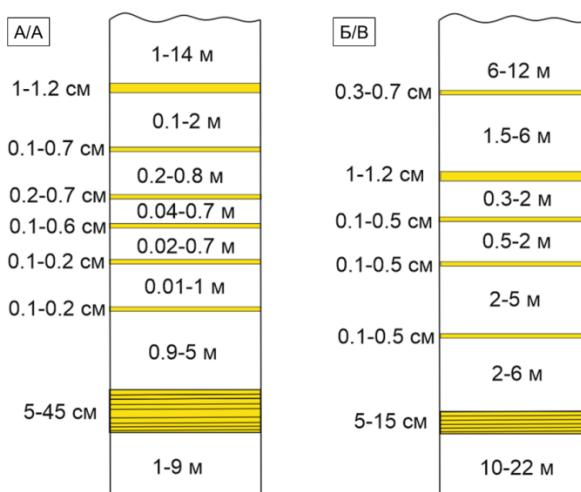


Рис. 9. Общая схема накопления и распределения люминесцирующих прослоев в разрезах скважин: А) для юго-восточной части территории; Б) для центральной части. В центре указан диапазон расстояния между прослойями в метрах, справа сбоку – диапазон мощности прослоев в сантиметрах

Fig. 9. General scheme of accumulation and distribution of luminescent layers in the well sections: A) for the southeastern part of the territory; B) for the central part. Values on the columns – distance between luminescent layers (meters); values on the right site – thickness of layers (centimeters)

Выделенные типы прослоев (как глинистые, так и кремнистые) распространены на всей территории исследования. Это свидетельствует о масштабности проявления вулканизма, который покрывал огромные площади. Продукты вулканической деятельности в отложениях баженовской свиты распределены неравномерно даже в пределах одной площади. Наличие участков (скважин) без присутствия вулканогенных горизонтов подчеркивает неравномерный характер оседания пеплов, неоднородный характер рельефа дна бассейна осадконакопления, роль палеотечений и смешивание пепловых осадков с осадочным материалом.

Источник вулканогенного материала

Вулканогенный, особенно пирокластический, материал является неустойчивым и, поступая в осадок, подвергается различным постседиментационным преобразованиям, что затрудняет его точное определение и дальнейший поиск источника вулканизма.

Западно-Сибирская плита почти со всех сторон обрамлена крупными сложно построенным структурами – тектоническими поясами, преимущественно герцинского возраста. Не на всех этих структурах в верхнеюрское время был проявлен магматизм и вулканическая деятельность, но некоторые области мог-

ли быть потенциальными источниками вулканогенного материала для изучаемых объектов на исследуемой территории.

Анализ распространения изучаемых прослоев на территории исследования выявил следующие закономерности. Частота встречаемости и мощность кремнистых прослоев выше в юго-восточной части территории. В центральной части Западно-Сибирского бассейна прослои кремнистого типа встречаются реже. Встречаемость прослоев глинистого типа уменьшается, а расстояние между прослойями увеличивается с юго-востока на запад, т. е. на юго-восточной территории глинистые пепловые прослои встречаются чаще и расстояние между прослойями меньше, чем в центральной части бассейна. Предполагается, что вероятным источником поступления вулканического материала могут являться области Саяно-Енисейской, Байкальской или Верхояно-Чукотской складчатости. Однако эти выводы требуют дополнительных исследований.

Заключение

Проведенные исследования вещественного состава, особенностей строения и текстурно-структурных признаков, а также минералого-геохимических особенностей люминесцирующих прослоев позволили определить природу их образования как вулканогенную-пепловую.

Изучаемые прослои по своим особенностям схожи с тонштейнами в угленосных отложениях (практически мономинеральными каолинитовыми горизонтами) и бентонитами (основной глинистый минерал – смектит). Формирование тонштейнов происходит за счет постседиментационного преобразования вулканического материала кислого состава [25–29]. Бентониты образуются путем подводного выветривания (галлими-ролиза) падающего в бассейн седиментации (и оседающего на его дне) вулканического пепла с образованием смектитовых минералов [26, 29].

В результате проведенных исследований выявлены два типа вулканогенных горизонтов, которые отличаются друг от друга по минеральному, петрографическому и химическому составу, каждый из которых обособлен в разрезе и соответствует своему вулканическому событию позднеюрского времени.

Детальное изучение выделенных вулканогенных горизонтов позволяет оценить возможность их использования в качестве реперных горизонтов для уточнения палеогеографических реконструкций свиты и решения задач литостратиграфической корреляции ввиду их площадного регионального распространения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РГФИ в рамках научного проекта № 19-35-90008.

Е.С. Деева, Ю.М. Лопушняк, О.В. Бетхер, С.В. Закусин // Нефтяное хозяйство. – 2018. – № 2. – С. 36–40.

1. 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,
2. 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. Samoilenco, S.I. Arbuzov, O.V. Bether, L. Brown, D. White, N.V. Dorofeeva // *Marine and Petroleum Geology*. – 2019. – V.100. – P. 358–375.
3. Shalbybin M.V., Kondrashova E.S. The Jurassic global volcanic events recorded in sedimentary black shale deposits (Bazhenov formation, West Siberia) // Large Igneous Provinces through earth history: mantle plumes, supercontinents, climate change, metallogeny and oil-gas, planetary analogues: 7th International Science Conference. – Tomsk: Tomsk State University, 2019. – P. 122–124.
4. Кондрашова Е.С. Минералогия, геохимия и природа свечения люминесцирующих прослоев баженовской свиты Западно-Сибирского осадочного бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инженеринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 8. – С. 123–135.
5. Ван А.В., Казанский Ю.П. Вулканокластический материал в осадках и осадочных породах. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1985. – 128 с.
6. Ровнина Л.В., Конышева Р.А., Садовникова Т.К. К вопросу о вещественном составе баженовской свиты Западной Сибири // Нефтеносность баженовской свиты Западной Сибири. – М.: ИГиРГИ, 1980. – С. 148–175.
7. 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.
8. Предтеченская Е.А., Малюшко Л.Д. Геохимические особенности и факторные модели баженовской свиты в центральных и юго-восточных районах Западно-Сибирской плиты // Известия Высших учебных заведений. Геология и разведка. – 2016. – № 4. – С. 23–36.
9. Туфы и туффиты в баженовском горизонте (Западная Сибирь) / И.В. Панченко, В.А. Камзолкин, А.В. Латышев, И.Д. Соболев // Эволюция осадочных процессов в истории Земли: VIII Всероссийское литологическое совещание. – М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. – Т. I. – С. 258–260.
10. Вулканические туфы и туффиты в пограничных отложениях юры и мела (волжский-рязанский ярусы) Западной Сибири / И.В. Панченко, И.Д. Соболев, М.А. Рогов, А.В. Латышев // Литология и полезные ископаемые. – 2021. – № 2. – С. 1–40.
11. Оксенойд Е.Е., Булатов Т.Д. Туфогенные прослои в отложениях баженовского горизонта в Среднем Приобье (Западная Сибирь) // Осадочная геология Урала и прилегающих регионов: сегодня и завтра: 12 Уральское совещание. – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2018. – С. 247–250.
12. Черкасов Г.Н., Беляев Н.В. Мезозойско-кайнозойская тектономагматическая активизация и позднемеловой – палеогеновый рудолитогенез в Приенисейской зоне Западно-Сибирской плиты. Ч. 1 // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2015. – № 3 (23). – С. 107–114.
13. Строение и условия формирования бажен-абалакского комплекса в пределах Красноленинского свода / В.А. Бумагина, А.С. Потапова, А.И. Кудаманов, В.А. Маринов, А.Т. Ахмадшин, А.С. Алифиров // Нефтяная провинция. – 2018. – № 4 (16). – С. 86–108.
14. Ушатинский И.Н., Харин В.С. Типы и состав пород баженовской свиты // Строение и нефтеносность баженовской свиты Западной Сибири. – Тюмень: Изд-во ЗапСибНИГНИ, 1985. – С. 54–64.
15. Неручев С.Г. Уран и жизнь в истории Земли. – Л.: Недра, 1982. – 208 с.
16. Impact of Chaitén volcano ash fall on native and exotic fish recovery, recolonization, and abundance / C.Y. Prinzio, B. Penaluna, M.G. Grech, L.M. Manzo, L.M. Miserendino, R. Casaux // *Science of the Total Environment*. – 2021. – V. 752. – Article 141864.
17. Preliminary data on the connection of the CA. 150 MA LIPs with the Bazhenov formation (Western Siberia) / I.V. Afonin, P.A. Tishin, A.V. Hitarova, R.E. Ernst, A.V. Kudamanov // Large Igneous Provinces through earth history: mantle plumes, supercontinents, climate change, metallogeny and oil-gas, planetary analogues: 7th International Science Conference. – Tomsk: Tomsk State University, 2019. – P. 6–7.
18. Pierce J.D. U-Pb geochronology of the Late Cretaceous Eagle Ford Shale, Texas; defining chronostratigraphic boundaries and volcanic ash source: Thesis of Master of Science in Geological Sciences. – Austin, 2014. – 144 p.
19. 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 // *GCAGS Journal*. – 2016. – V. 5. – P. 253–274.
20. Классификация пород баженовской свиты / А.Э. Конторович, П.А. Ян, А.Г. Замирайлова, Е.А. Костырева, В.Г. Эдер // Геология и геофизика. – 2016. – Т. 57 (11). – С. 2034–2043.
21. Особенности литологического состава основных типов разрезов баженовской свиты / В.Г. Эдер, А.Г. Замирайлова, Ю.Н. Занин, И.А. Жигульский // Геология нефти и газа. – 2015. – № 6. – С. 96–106.
22. Предтеченская Е.А., Злобина О.Н., Бурлева О.В. Минералогические и геохимические аномалии как индикаторы флюидодинамических процессов в юрских нефтегазоносных отложениях Западно-Сибирской плиты // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2015. – № 1. – С. 11–24.
23. Зубков М.Ю. Региональный и локальный прогнозы нефтеносности баженовской и абалацкой свит (Западная Сибирь) // Горные ведомости. – 2016. – № 3–4. – С. 46–68.
24. Котельников Д.Д., Конюхов А.И. Глинистые минералы осадочных пород. – М.: Недра, 1986. – 247 с.
25. Nature of Tonsteins in the Azorsk Deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia) / S.I. Arbuzov, A.M. Mezhibor, D.A. Spears, S.S. Ilenok, M.V. Shalbybin, E.V. Belyaya // *International Journal of Coal Geology*. – 2016. – V. 152. – P. 99–111.
26. 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.
27. Euramerican tonsteins: overview, magmatic origin, and depositional-tectonic implications / P.C. Lyons, D.A. Spears, W.F. Outerbridge, R.D. Congdon, H.T. Evans // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 1994. – V. 106. – P. 113–134.
28. 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.
29. Bohor B.F., Triplehorn D.M. Tonsteins: altered volcanic ash layers in coal-bearing sequences. – Colorado: The Geological Society of America, 1993. – 42 p.

Поступила 24.12.2020 г.

Информация об авторах

Кондрашова Е.С., инженер отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов национального исследовательского Томского политехнического университета; инженер сектора литологии АО «ТомскНИПИнефть».

UDC 552.5:551.21:551.762

VOLCANOGENIC LAYERS IN BAZHENOV FORMATION OF THE WESTERN 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.

The relevance. The detailed study of the material composition and structural features volcanic horizons identified in the Bazhenov formation sediments will clarify their regional formation patterns and distribution in the territory of the Western Siberian sedimentary basin, as well as new data on volcanism, manifestations in the Upper Jurassic in the territory of the study.

The main objective is to determine the features of composition and structure of the abnormally luminescent horizons of the Bazhenov formation, proving their volcanogenic origin, as well as to search for distribution patterns in the study area.

Objects: sedimentary rocks, luminescent layers and enclosing rocks of the Bazhenov formation.

Methods: X-ray diffractometry, petrographic analysis.

Results. In the sediments of the Bazhenov formation in the central and south-eastern part of the Western Siberian basin, the layers with a thickness of 0.2–45 cm with luminescent in ultraviolet light were found. Study of the mineral composition, structural features, structural and textural features of the identified horizons allowed defining the origin of their formation as volcanogenic-pyroclastic. It is assumed that the identified layers were formed as a result of dia- and catagenetic transformation of the volcanoclastic material of tuff sediments in a stagnant sea with a high content of organic matter. In the course of the research two types of volcanogenic horizons were identified. They differ from each other in mineral, petrographic and chemical composition. The 1st horizon is related to the clay type. It is composed mainly of clay minerals (kaolinite and mixed-layer minerals of the illite-smectite series) with admixture of detrital silty material. The 2nd horizon refers to siliceous type, because it is characterized mainly by siliceous (quartz) composition. Each of the identified horizons is isolated in the section and corresponds to its own volcanic event of the Upper Jurassic time.

Key words:

Western Siberia, the Bazhenov formation, mineralogy, petrography, volcanogenic material.

The reported study was funded by RFBR, project number 19-35-90008.

REFERENCES

- Shal'dybin M.V., Krupskaya V.V., Glotov A.V., Dorzhieva O.V., Goncharov I.V., Samoil'enko 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., Samoil'enko V.V., Arbuzov 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.
- Shal'dybin M.V., Kondrashova E.S. The Jurassic global volcanic events recorded in sedimentary black shale deposits (Bazhenov formation, West Siberia). 7th International Science Conference. *Large Igneous Provinces through earth history: mantle plumes, supercontinents, climate change, metallogeny and oil-gas, planetary analogues*. Tomsk, CSTI Publ. house, 2019. pp. 122–124.
- Kondrashova E.S. Mineralogy, geochemistry and the nature of the luminescent interlayers of the Bazhenov Formation of the West Siberian sedimentary basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 8, pp. 123–135. In Rus.
- Van A.V., Kazanskiy Yu.P. *Vulkanoklasticheskiy material v osadkakh i osadochnykh porodakh* [Volcanoclastic material in sediments and sedimentary rocks]. Novosibirsk, Nauka Publ., Siberian department, 1985. 128 p.
- Rovnina L.V., Konyshova R.A., Sadovnikova T.K. K voprosu o veshchestvennom sostave bazhenovskoy svity Zapadnoy Sibiri [On the issue of the material composition of the Bazhenov formation in Western Siberia]. *Neftegaznost' bazhenovskoy svity Za-*padnoy Sibiri [Oil-bearing capacity of the Bazhenov formation in Western Siberia]. Moscow, Institute of Geology and Development of Fuels Publ., 1980. pp. 148–175.
- Van A.V., Predtechenskaya E.A., Zlobina O.N. Produkty vulkanizma v yurskikh otlozheniyakh Priuralskoy chasti Zapadno-Sibirskoy plity [Products of volcanism in Jurassic deposits of the Ural part of the West Siberian plate]. *Geologiya, geofizika i razrabotka neftyanых i gazovykh mestorozhdeniy*, 2011, no. 5, pp. 15–22.
- Predtechenskaya E.A., Malyushko L.D. Geochemical features and factor models of the bazhenov formation in the central and south-eastern regions of the West Siberian plate. *Proceedings of higher educational establishments. Geology and Exploration*, 2016, no. 4, pp. 23–36. In Rus.
- Panchenko I.V., Kamzolkin V.A., Latyshev A.V., Sobolev I.D. Tufy i tuffites v bazhenovskom gorizonte (Zapadnaya Sibir) [Tuffs and tuffites in the Bazhenov horizon (Western Siberia)]. VIII Vsesoyuznoye litologicheskoye soveshchanie. Evolyutsiya osadochnykh protsessov v istorii Zemli [VIII All-Russian lithological meeting. Evolution of sedimentary processes in the history of the Earth]. Moscow, Russian State University of Oil and Gas named after I.M. Gubkin Publ., 2015. Vol. 1, pp. 258–260.
- Panchenko I.V., Sobolev I.D., Rogov M.A., Latyshev A.V. Volcanic tuffs and tuffites at the Jurassic-Cretaceous boundary beds (Volgian-Ryazanian stages) of Western Siberia. *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 2021, no. 2, pp. 1–40. In Rus.
- Oksenoyd E.E., Bulatov T.D. Tufogennye prosloi v otlozheniyakh bazhenovskogo gorizonta v Sredнем Priobe (Zapadnaya Sibir) [Tufogenic interlayers in sediments of the Bazhenov horizon in the Middle Ob region (Western Siberia)]. XII Uralskoye soveshchanie. Osadochnaya geologiya Urala i prilezhashchikh 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.
12. Cherkasov G.N., Belyaev N.V. Mesozoic-cenozoic tectonic-magmatic activation and late cretaceous-paleogenetic ore-lithogenesis in the Cis-Yenisei Zone of the West Siberian plate. Pt. 1. *Geology and mineral resources of Siberia*, 2015, no. 3 (23), pp. 107–114. In Rus.
 13. Bumagina V.A., Potapova A.S., Kudamanov A.I., Marinov V.A., Ahmadishin A.T., Alifirov A.S. Structure and sedimentation environment of the bazhenovskian-abalakskian series within the Krasnoleninsky dome. *Oil province*, 2018, no. 4 (16), pp. 86–108. In Rus.
 14. Ushatinskiy I.N., Kharin V.S. Tipy i sostav porod bazhenovskoy svity [Types and composition of rocks of the Bazhenov formation]. *Stroenie i neftenosnost bazhenovskoy svity Zapadnoi Sibiri* [Structure and oil content of the Bazhenov formation in Western Siberia]. Tyumen, ZapSibNIGNI Publ., 1985, pp. 54–64.
 15. Neruchev S.G. *Uran i zhizn v istorii Zemli* [Uranus and life in the history of the Earth]. Leningrad, Nedra Publ., 1982. 208 p.
 16. Prinzio C.Y., Penaluna B., Grech M.G., Manzo L.M., Miserendino L.M., Casaux R. Impact of Chaitén Volcano ashfall on native and exotic fish recovery, recolonization, and abundance. *Science of the Total Environment*, 2021, vol. 752, article 141864.
 17. Afonin I.V., Tishin P.A., Hitarova A.V., Ernst R.E., Kudamanov A.V. Preliminary data on the connection of the CA. 150 MA LIPs with the Bazhenov formation (Western Siberia). 7th International Science Conference. *Large Igneous Provinces through earth history: mantle plumes, supercontinents, climate change, metallogeny and oil-gas, planetary analogues*. Tomsk, CSTI Publ. house, 2019, pp. 6–7.
 18. Pierce J.D. *U-Pb geochronology of the Late Cretaceous Eagle Ford Shale, Texas; defining chronostratigraphic boundaries and volcanic ash source*. Thesis of Master of Science in Geological Sciences. Austin, 2014. 144 p.
 19. 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. *GCAGS Journal*, 2016, vol. 5, pp. 253–274.
 20. Kontorovich A.E., Yan P.A., Zamiraylova A.G., Kostyreva E.A., Eder V.G. Classification of rocks of the bazhenov formation. *Geology and Geophysics*, 2016, vol. 57 (11), pp. 2034–2043. In Rus.
 21. Eder V.G., Zamiraylova A.G., Zanin Yu.N., Zhigulskiy I.A. Osnobnosti litologicheskogo sastava osnovnykh tipov razrezov bazhenovskoy svity [Features of the lithological composition of the main types of sections of the Bazhenov formation]. *Geologiya nefti i gaza*, 2015, no. 6, pp. 96–106.
 22. Predtechenskaya E.A., Zlobina O.N., Burleva O.V. Mineralogicheskie i geokhimicheskie anomalii kak indikatory flyuidodynamicheskikh protsessov v yurskikh neftegazonosnykh otlozheniyakh Zapadno-Sibirskoy plity [Mineralogical and geochemical anomalies as indicators of fluid-dynamic processes in the Jurassic oil and gas deposits of the West Siberian plate]. *Geologiya, geofizika i razrabotka neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy*, 2015, no. 1, pp. 11–24.
 23. Zubkov M.Yu. Regional and local prediction of oil and gas occurrence for bazhenov and abalak formations in the Western Siberia. *Mining statements*, 2016, no. 3–4, pp. 46–68. In Rus.
 24. Kotelnikov D.D., Konyukhov A.I. *Glinistye mineraly osadochnykh porod* [Clay minerals of sedimentary rocks]. Moscow, Nedra Publ., 1986. 247 p.
 25. Arbuzov S.I., Mezhibor A.M., Spears D.A., Ilenok S.S., Shaldybin M.V., Belyaeva 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.
 26. 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.
 27. Lyons P.C., Spears D.A., Outerbridge W.F., Congdon R.D., Evans H.T. Euramerican tonsteins: overview, magmatic origin, and depositional-tectonic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1994, vol. 106, pp. 113–134.
 28. 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.
 29. Bohor B.F., Triplehorn D.M. *Tonsteins: altered volcanic ash layers in coalbearing sequences*. Colorado, The Geological Society of America, 1993. 42 p.

Received 24 December 2020.

Information about the authors

Elena S. Kondrashova, engineer National Research Tomsk Polytechnic University; engineer JSC «TomskNIPIneft».

УДК 662.715.3

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БИОМАССЫ С РАЗЛИЧНОЙ ДОЛЕЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ПРОЦЕССЕ МЕДЛЕННОГО ПИРОЛИЗА

Табакаев Роман Борисович¹,
TabakaevRB@tpu.ru

Астафьев Александр Владимирович¹,
ava31@tpu.ru

Ивашутенко Александр Сергеевич¹,
ivashutenko@tpu.ru

Языков Николай Алексеевич²,
yazykov@catalysis.ru

Заворин Александр Сергеевич¹,
zavorin@tpu.ru

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

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью изучения изменения теплофизических характеристик биомассы в процессе её термического преобразования применительно к проектированию технологического оборудования и энергетическому использованию.

Цель: изучение теплофизических характеристик биомассы с различной долей минерализации в процессе её медленного пиролиза.

Объекты: ресурсы биомассы, имеющие различную степень минерализации – солома ($A^d=2,8\%$), некондиционные пшеничные отруби ($A^d=6,9\%$), низинный торф Суховского месторождения ($A^d=22,8\%$).

Методы. Теплотехнические характеристики образцов биомассы и их углеродистого остатка определены согласно аттестованным методикам (ГОСТ Р 54186-2010 (EN 14774-1: 2009), ГОСТ Р 56881-2016 (E1755-01), ГОСТ 11305-2013, 11306-2013, ГОСТ 32990-2014 (EN 15148: 2009); значения теплоты сгорания установлены при помощи калориметра АБК-1 (РЭТ, Россия) в соответствии с ГОСТ 147-2013 (ISO 1928-2009); элементный анализ органической части определен на приборе Vario Micro Cube (Elementar, Германия); термическая переработка осуществлена методами дифференциального термического анализа и физического эксперимента; теплофизические характеристики биомассы и её углеродистого остатка измерены методом лазерной вспышки при помощи анализатора температуропроводности Discovery Laser Flash 1 (DLF-1); измерения истинной плотности выполнены с помощью автоматического газового пикнометра Ultrapyc-1200e (Quantachrome Instruments, США); структуру рассматриваемого углеродного остатка, полученного при пиролизе биомассы, исследовали методом сканирующей микроскопии на электронном микроскопе VEGA 3 SBU (TESCAN, Чехия).

Результаты. Пиролиз соломы и отрубей протекает в две стадии, различающиеся средней скоростью разложения – (0,38...0,41) % $^{\circ}\text{C}^{-1}$ и 0,09 % $^{\circ}\text{C}^{-1}$ соответственно. Разложение торфа протекает во всем температурном диапазоне 220–500 $^{\circ}\text{C}$ при среднем значении скорости разложения 0,11 % $^{\circ}\text{C}^{-1}$. Теплопроводность углеродных остатков из соломы и отрубей, имеющих относительно невысокую для биомассы величину зольности, несущественно изменяется вплоть до 400 $^{\circ}\text{C}$, после чего её значение возрастает. Теплоемкость этих образцов увеличивается с температурой их получения до 300 $^{\circ}\text{C}$, после чего происходит её резкое снижение. Углеродистый остаток, полученный при 500 $^{\circ}\text{C}$, имеет более высокое значение теплоемкости по сравнению с остатком при 400 $^{\circ}\text{C}$. Отмеченные изменения можно объяснить разложением компонентов органической части биомассы – целлюлозы и лигнина. Теплоемкость и теплопроводность углеродного остатка из суховского торфа, имеющего высокую долю минерализации ($A^d=22,8\%$), снижаются во всем рассмотренном температурном диапазоне, что обусловлено повышением доли неорганических компонентов за счет разложения органической массы, что подтверждается ростом плотности твердой фазы.

Ключевые слова:

Биомасса, пиролиз, теплофизические характеристики, дифференциальный термический анализ, истинные значения.

Введение

В настоящее время многие страны нацелены на увеличение доли возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в топливно-энергетическом балансе. Это обусловлено стремлением снизить негативное воздействие энергетической отрасли на окружающую среду, обеспечить энергетическую независимость, получить возобновляемые топливные ресурсы [1–5].

Интенсивному развитию альтернативной энергетики способствует разработка государственных программ и введение «зеленых» тарифов. Как следствие, доля ВИЭ в мировом энергетическом балансе увеличивается с каждым годом [3–6]. По данным Международного энергетического агентства, в настоящее время доля выработки электроэнергии на ВИЭ составляет 11,3 % (без учета гидроэнергетики) [6].

Ключевыми факторами для внедрения ВИЭ являются географическое положение и климатическая зона региона [7–9]. Например, эффективность солнечных электростанций существенно зависит от продолжительности светового дня и плотности потока солнечной энергии в месте их расположения [10]. Геотермальная энергетика применима только в определенных географических местностях: регионы с высоким геотермическим градиентом и близким расположением геотермальных вод к поверхности [9, 11]. Целесообразность строительства ветряных электростанций определяется среднегодовой скоростью ветра на данной территории [8, 12]. В связи с этим в качестве наиболее универсального вида ВИЭ с точки зрения возможности повсеместного внедрения может рассматриваться биомасса.

Биомасса занимает четвертое место среди всех топливных ресурсов и лидирующее место среди ВИЭ по доле использования в энергетике [6, 13–15]. Исследования потенциала биоэнергетики [16] показывают, что ресурсы биомассы способны покрыть 35 % в глобальном топливно-энергетическом балансе. Необходимо отметить, что большая часть ресурсов биомассы представляет собой органические отходы различных отраслей (сельское хозяйство, животноводство, лесозаготовка и лесопереработка и др.). В связи с этим энергетическое использование биомассы одновременно решает вопрос утилизации отходов, способствуя улучшению экологической составляющей и сокращению площадей под свалки.

Одной из наиболее перспективных среди доступных технологий энергетического использования биомассы является пиролиз [17]. Опыт пиролитической переработки биомассы [18–20] показывает, что из её ресурсов могут быть получены ценные для энергетики и химической промышленности продукты – твердый углеродистый остаток, жидкие углеводороды (смолы) и горючий газ. При этом параметры переработки оказывают существенное влияние на выход конкретного продукта, его характеристики, назначение использования [21, 22]. В зависимости от скорости нагрева пиролиз можно подразделить на медленный (до 60 °C/мин), промежуточный (от 1 до 10 °C/c), быстрый (от 10 до 200 °C/c) и мгновенный (свыше 1000 °C/c) типы [23, 24].

В процессе пиролиза при разложении исходной биомассы происходит постепенное выделение летучих веществ с образованием углеродистого остатка, в котором по мере разложения изменяется содержание углерода. В результате меняются теплофизические характеристики углеродистого остатка: теплопроводность и теплопроводность, которые необходимы при математическом описании процессов разложения биомассы при пиролизе [25]. Более того, эти данные необходимы для оптимизации технологических параметров, понимания происходящих при этом процессов.

Исследования теплопроводности древесины или сельскохозяйственных видов биомассы встречаются в литературе [26–33], однако информация об изменении теплофизических характеристик их углеродистого остатка в процессе термической переработки встречается крайне редко. Известны работы по исследованию теплофизических характеристик углеродного остатка [25, 33], полученного при быстром пиролизе биомассы, авторы которых после принятия допущений и упрощений при описании процессов представляют изменение теплопроводности в виде линейной функции. Однако в процессе термической переработки биомассы разлагаются содержащиеся в ней органические соединения (гемицеллюлоза, целлюлоза, лигнин и др.), что влечет за собой изменение состава, структуры и характеристик углеродного остатка [34]. Эти изменения указывают на сложную (нелинейную) зависимость теплофизических характеристик от параметров процесса пиролиза.

Помимо органической составляющей на количество образующегося углеродного остатка биомассы влияет её минеральная часть. В работе [35] показано, что доля неорганической составляющей в биомассе может изменяться от 0,1 до 34,3 %. При этом минеральные компоненты биомассы практически не претерпевают изменений до температуры 515 °C, в то время как органическая часть может изменяться более чем на 60 % [36]. Таким образом, в процессе пиролиза биомассы её минеральная составляющая может стать преобладающей частью, свойства которой будут определять характеристики получаемого углеродного остатка.

В связи с вышеописанным целью настоящего исследования является изучение теплофизических характеристик биомассы с различной долей минерализации в процессе её медленного пиролиза.

Методика исследования

Объект исследования

В качестве объекта исследования рассмотрены ресурсы биомассы, имеющие различную степень минерализации (табл. 1): солома имела зольность 2,8 %, некондиционные пшеничные отруби – 6,9 %, низинный торф Суховского месторождения – 22,8 %. Характеристики образцов изучены после достижения ими воздушно-сухого состояния. Влажность и зольность соломы и отрубей определяли согласно стандартам ГОСТ Р 54186-2010 (EN 14774-1: 2009) и ГОСТ Р 56881-2016 (E1755-01), для торфа использованы соответствующие данному виду топлива методики – ГОСТ 11305-2013 и ГОСТ 11306-2013. Выход летучих веществ для всех изучаемых образцов биомассы устанавливали согласно методике ГОСТ 32990-2014 (EN 15148: 2009), теплоту сгорания биомассы определяли при помощи калориметра АБК-1 (РЭТ, Россия) в соответствии с ГОСТ 147-2013 (ISO 1928-2009). Элементный анализ органической части проводили на приборе Vario Micro Cube (Elementar, Германия).

Дифференциальный термический и гравиметрический анализы

Для исследования пиролиза биомассы проведен термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) на синхронном термоанализаторе STA 449 F5 Jupiter

(Netzsch, Германия). Параметры проведения анализа включали: масса пробы составила 20 мг, скорость нагрева образцов – 10 °C/мин, температурный интер-

вал нагрева – 40–1000 °C. Анализы выполнены в инертной среде аргона (расход 20 мл в минуту) с целью имитации условий осуществления пиролиза.

Таблица 1. Технотехнические характеристики исследуемой биомассы [37]

Table 1. Thermotechnical characteristics of biomass [37]

Технотехническая характеристика/Thermotechnical characteristics	солома/straw	отруби/bran	торф*/peat*
Влажность W^i , %/Humidity W^i , %	7,0	8,6	9,9
Зольность на сухую массу A^d , %/Ash content of dry matter A^d , %	2,8	6,9	22,8
Выход летучих веществ V^{daf} , %/Yield of volatile matter V^{daf} , %	78,5	81,0	74,8
Низшая теплота сгорания Q'_t , МДж/кг/Net calorific value Q'_t , MJ/kg	17,7	16,6	11,8
Элементный состав органической части (на сухую беззольную массу), % Ultimate analysis of organic matter (dry ash free basis), %			
C^{daf}	50,20	49,14	52,06
H^{daf}	6,36	6,66	6,31
N^{daf}	1,09	3,30	3,58
S^{daf}	следы	0,07	0,20
O^{daf}	42,35	40,83	37,85

Перед проведением экспериментов термоанализатор был откалиброван по входящим в состав его поставки стандартным образцам: индий (температура плавления 156,7 °C), олово (температура плавления 232,0 °C), висмут (температура плавления 271,5 °C), цинк (температура плавления 419,6 °C), алюминий (температура плавления 660,4 °C) и серебро (температура плавления 951,6 °C). Коррекция базовой линии ТГ выполнена по данным, полученным на пустом алюндровом тигле (Al_2O_3).

Данные ТГ использованы для оптимизации параметров пиролиза, выбора температурного диапазона изучения свойств углеродных остатков.

Термическая переработка

Для проведения термической переработки рассматриваемых образцов изготовлена специальная лабораторная установка (рис. 1), состоящая из реактора – 1 с крышкой, нагревательного элемента – 2, защитного кожуха – 3 и K-type термопары – 4 в комплекте с регистратором температуры TM5104 (Элемер, Россия). Внутренний диаметр реактора составляет 20 мм.

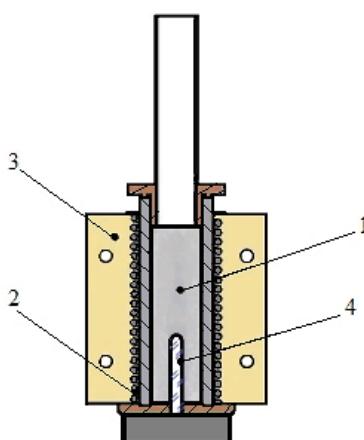


Рис. 1. Лабораторная установка термической переработки биомассы: 1) реактор; 2) нагревательный элемент; 3) защитный кожух; 4) термопара K-type

**Fig. 1. Laboratory unit for biomass thermal processing:
 1) reactor; 2) heating element; 3) protective casing;
 4) K-type thermocouple**

Предварительно исходную биомассу измельчали на универсальной мельнице VLM-25 (Вилитек, Россия) до фракции 0,2...1,0 мм. Влажность полученной пробы измеряли на анализаторе Элвиз-2С (ЭЛИЗА, Россия). Измельченные пробы биомассы загружали в реактор, заполняя 80 % его объема. Осуществляли нагрев реактора со скоростью 10 °C в минуту. В процессе нагрева биомасса разлагалась, выделяя летучие продукты пиролиза (пары смолы и пирогенетической воды, газ). В связи с этим крышку реактора соединяли при помощи силиконового шланга со стеклянным холодильником для конденсации паров, газ выпускали в атмосферу.

Нагрев реактора осуществляли до температуры 200–500 °C (шаг 100 °C), после чего выдерживали при заданной температуре до полного визуального окончания выхода летучих продуктов. Реактор охлаждали до комнатной температуры естественным путем.

Технотехнические характеристики углеродистого остатка

Влажность углеродистого остатка измеряли при помощи анализатора Элвиз-2С (ЭЛИЗА, Россия), зольность определяли по методикам, соответствующим типу исходного сырья: зольность соломы и отрубей устанавливали согласно ГОСТ Р 56881-2016 (Е1755-01), зольность торфа – согласно ГОСТ 11306-2013. Выход летучих веществ определяли согласно ГОСТ 32990-2014 (EN 15148: 2009). Низшую теплоту сгорания (Q'_t) измеряли с помощью калориметра АБК-1, элементный состав – с помощью прибора Vario Micro Cube.

Теплофизические характеристики

Исследование теплоемкости и теплопроводности рассматриваемых проб биомассы и полученных при их пиролизе углеродистых остатков проведено на анализаторе температуропроводности Discovery Laser Flash 1 (DLF-1) с высокотемпературной приставкой EM-1200 (TA Instruments, США), принцип работы которого основан на методе лазерной вспышки. Преимуществом данного метода является высокая скорость измерения с хорошей точностью и воспроизводимостью.

Метод заключается в равномерном облучении одной плоскости дискообразного образца диаметром 12,5 мм и толщиной 1,5 мм (измерения осуществлены при помощи рычажного микрометра 02005 (ЛИЗ, Россия)) коротким импульсом энергии. Температурно-временная зависимость на нижней поверхности образца регистрируется твердотельным оптическим датчиком со сверхбыстрым откликом. На основе полученного значения температуропроводности и ранее измеренного значения плотности образца (табл. 2) рассчитывали теплоемкость и теплопроводность. Данный метод показал хорошую применимость для исследования теплопроводности и теплоемкости твердых органических топлив [38, 39].

Перед анализом отруби и их углеродистый остаток, полученный в диапазоне температур 200–500 °C, прессовали в гранулы в форме диска массой около 0,2 г при давлении 640 МПа. При гранулировании углеродистого остатка, полученного при 500 °C, прочный диск сформовать не удалось, по-видимому, из-за разрушения лигнина в его составе. Согласно [40] к данному углеродистому остатку в качестве связующего вещества добавлены отруби в количестве 4 % мас.

Таблица 2. Плотность спрессованных образцов

Table 2. Density of pressed samples

Биомасса Biomass	Исходное сырье Feedstock	Плотность, кг/м ³ /Density, kg/m ³			
		Углеродные остатки, полученные при температуре, °C Carbon residues obtained at temperature, °C			
		200	300	400	500
Солома/Straw	950,6	1051,5	866,3	828,7	714,2
Отруби/Bran	1155,9	1060,0	926,0	1039,5	741,7
Торф/Peat	1435,1	1378,4	1340,7	1391,9	1362,7

Измерение теплофизических характеристик проведено при температуре 100 °C для исключения влияния влажности на результаты анализа. В качестве эталона при анализе использовали стандартный образец (рутекс 7740 Netzsch, sample N: NIB007152), поставленный в комплекте с прибором. Для каждого анализируемого образца изготавливали три гранулы, которые анализировали параллельно с эталоном. Измерение характеристик каждой гранулы осуществляли 5 раз.

Измерение плотности образцов твердой фазы вещества

Измерения истинной плотности выполнены с помощью автоматического газового пикнометра Ultrapyc-1200e (Quantachrome Instruments, США), оснащённого ячейкой для измерения образцов малого объёма (1 мл).

В качестве рабочего газа использован гелий. Перед измерением образец продувался рабочим газом в импульсном режиме. Измерения плотности проводили до достижения относительного линейного отклонения менее 1 % отн. среди трех последовательных повторов. Для уменьшения систематических погрешностей, связанных с измерением образцов малых объёмов, измерения каждого образца выполняли 5 раз, после чего вычисляли средний истинный объём и среднюю истинную плотность образца.

Изучение структуры образцов

Структуру рассматриваемого углеродного остатка, полученного при пиролизе биомассы, исследовали методом сканирующей микроскопии на электронном микроскопе VEGA 3 SBU (TESCAN, Чехия). Перед началом анализа пробы предварительно измельчали в планетарной мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) до пылевидного состояния (размер частиц ≤ 200 мкм).

Обсуждение результатов

На рис. 2 приведены данные дифференциального термического анализа исследуемых проб биомассы с различной степенью минерализации в диапазоне температуры 40–1000 °C. Видно, что термическое разложение биомассы начинается приблизительно при 220 °C. Активная стадия разложения соломы ($0,41\% \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) и отрубей ($0,38\% \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) протекает в температурном диапазоне 240–365 °C. При дальнейшем росте температуры до 500 °C наблюдается резкое снижение средней скорости потери массы до значения $0,09\% \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, равной для обоих топлив. Разложение торфа протекает практически равномерно во всем температурном диапазоне 220–500 °C при среднем значении скорости разложения $0,11\% \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Окончание разложения для всех трех проб биомассы наблюдается при 500 °C.

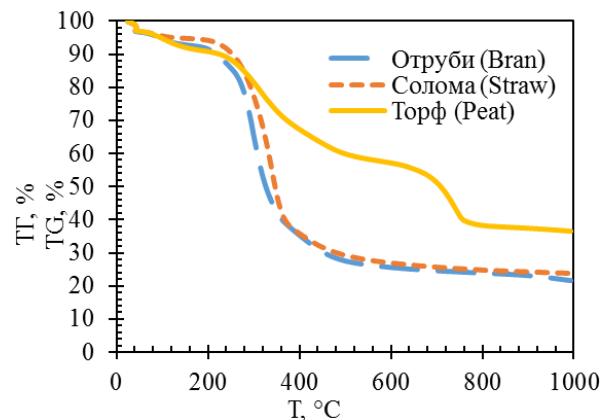


Рис. 2. Изменение массы образцов биомассы по данным дифференциального термического анализа

Fig. 2. TG-curves of biomass differential thermal analysis

Продолжающееся снижение массы у суховского торфа в температурном диапазоне 500–900 °C обусловлено разложением карбоната кальция, содержащегося в его минеральной части [41]. Согласно [42] термическое разложение карбоната кальция наблюдается при температурах 450–1000 °C.

Таким образом можно прийти к выводу, что для экономии удельных энергозатрат пиролиз биомассы необходимо проводить при температуре не выше 500 °C.

Методом лазерной вспышки определены коэффициенты теплопроводности биомассы в спрессованном состоянии: 0,22 Вт/(м·К) для отрубей, 0,17 Вт/(м·К) для соломы и 0,23 Вт/(м·К) для суховского торфа. Значения коэффициентов теплопроводности углерод-

ных остатков, полученных при медленном пиролизе биомассы в диапазоне температур 200–500 °C, представлены на рис. 3. Видно, что теплопроводность углеродных остатков из соломы и отрубей, имеющих относительно невысокую для биомассы величину зольности, несущественно изменяется вплоть до 400 °C, после чего её значение возрастает. Это может быть связано со структурными изменениями, происходящими при разложении лигнина, а также с добавлением 4 % отрубей при формировании спрессованного диска из углеродных остатков соломы и отрубей.

Теплопроводность углеродного остатка из суховского торфа снижается во всем рассмотренном температурном диапазоне. Это можно объяснить тем, что органическая часть топлива переходит в газообразную фазу, в результате чего зольность углеродного остатка возрастает. Поскольку, согласно [41], большая часть минеральной составляющей топлива представлена карбонатом кальция, имеющим довольно низкое значение коэффициента теплопроводности [43], коэффициент теплопроводности углеродного остатка закономерно снижается.

Литературные данные по изучению коэффициента теплопроводности углеродных остатков, полученных пиролизом биомассы, представлены довольно широким диапазоном – от 0,0027 до 0,95 Вт/(м·К) [44, 45]. При этом полученные в настоящем исследовании значения попадают в данный диапазон.

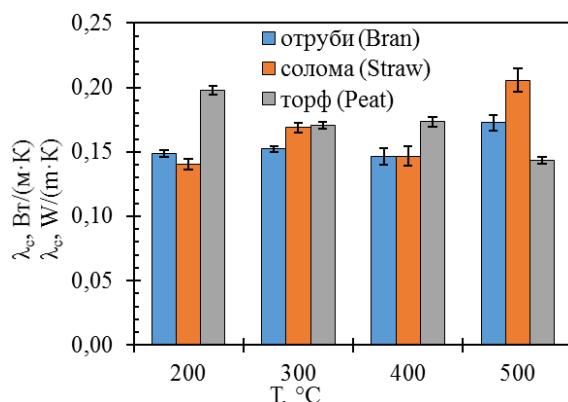


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности углеродистого остатка (λ_c) от температуры его получения

Fig. 3. Dependence of the carbon residue thermal conductivity coefficient (λ_c) on its production temperature

Теплоемкость исходной биомассы в спрессованном состоянии составила 2300 Дж/(кг·К) для отрубей, 2350 Дж/(кг·К) для соломы и 1450 Дж/(кг·К) для суховского торфа. Изменение теплоемкости углеродных остатков в зависимости от температуры их получения представлено на рис. 4.

Теплоемкость углеродных остатков из соломы и отрубей увеличивается до температуры их получения, равной 300 °C, после чего происходит её резкое снижение. Это может быть связано с протекающим при данных температурах разложением целлюлозы, содержащейся в составе данных видов биомассы. Про-

исходящие процессы приводят к изменению поверхности биомассы, что продемонстрировано на рис. 5 на примере углеродных остатков из отрубей: в процессе нагрева с 300 до 400 °C существенно увеличилась пористость поверхности углеродного остатка. Кроме того, при температуре переработки выше 300 °C увеличивается плотность твердой фазы углеродных остатков из соломы и отрубей (рис. 6). Углеродистый остаток, полученный при 500 °C, имеет более высокое значение теплоемкости по сравнению с остатком при 400 °C, что можно связать с разложением лигнина в составе образцов биомассы.

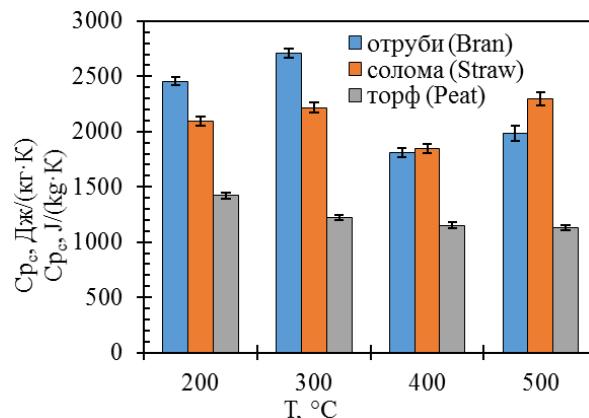


Рис. 4. Зависимость теплоемкости углеродного остатка (C_p) от температуры его получения

Fig. 4. Dependence of the carbon residue heat capacity (C_{pc}) on its production temperature

Теплоемкость углеродистого остатка из суховского торфа аналогично рассмотренному ранее коэффициенту теплопроводности снижается с ростом температуры переработки. Эту закономерность также можно объяснить повышением доли минерализации за счет разложения органической массы, что подтверждается ростом плотности твердой фазы (рис. 6).

При сравнении полученных результатов и данных других авторов по изучению теплофизических характеристик углеродистых остатков биомассы [25, 33, 46], полученных в условиях быстрого пиролиза, можно заметить, что установленные в настоящей работе значения теплоемкости углеродного остатка биомассы имеют более высокие значения. Это можно объяснить тем, что в данных работах углеродные остатки получены быстрым способом пиролиза биомассы, обеспечивающим иную от медленного типа структуру поверхности и, соответственно, свойства твердого остатка.

Как известно [47, 48], теплопроводность вещества можно представить как сумму теплопроводности составляющих его компонентов с учетом их доли:

$$\lambda = \sum_{i=1}^n (\lambda_i) \omega_i, \quad (1)$$

где λ_i – истинная теплопроводность i -го компонента вещества, Дж/(кг·К); ω_i – доля i -го компонента в веществе.

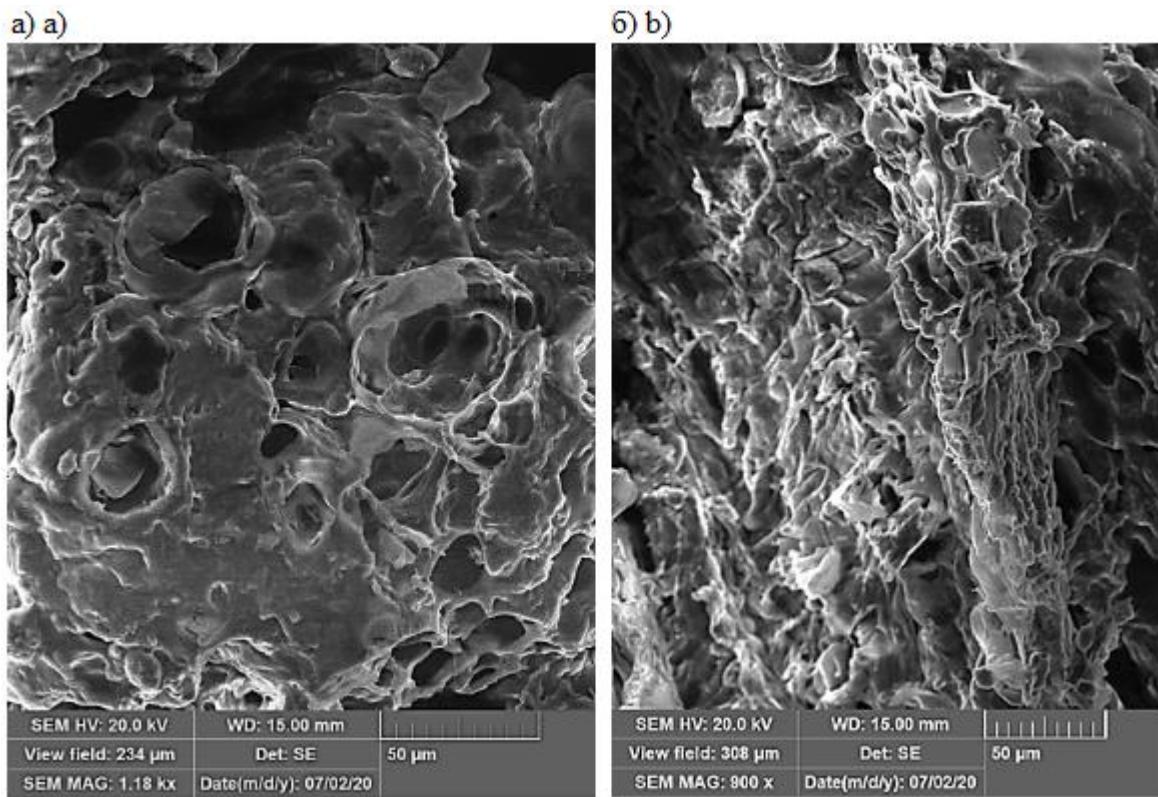


Рис. 5. СЭМ-изображения углеродных остатков, полученных при различных температурах: а) 300 °C; б) 400 °C
Fig. 5. SEM images of carbon residue obtained at different temperatures: a) 300 °C; b) 400 °C

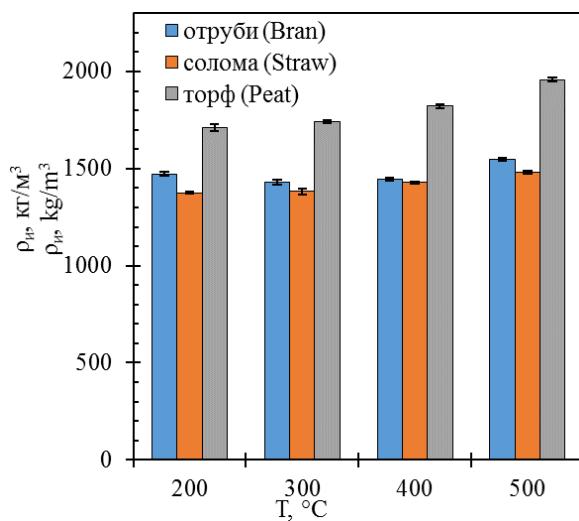


Рис. 6. Значения истинной плотности биомассы и углеродных остатков (ρ_t), полученных при её пиролизе в температурном интервале 200–500 °C
Fig. 6. Values of true density (ρ_t) for biomass and carbon residue obtained during its pyrolysis in the temperature range of 200–500 °C

Этот подход можно применить и к теплоемкости вещества:

$$C_p = \sum_{i=1}^n (C_{p,i})_i \omega_i, \quad (2)$$

где $C_{p,i}$ – истинная теплоемкость i -го компонента вещества, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; ω_i – доля i -го компонента в веществе.

Биомассу и её углеродные остатки упрощенно можно представить как систему, наполненную твердой фазой и воздухом. В таком случае их плотность можно записать:

$$\rho = \rho_{s,t} \omega_s + \rho_{air} \omega_{air}, \quad (3)$$

где $\rho_{s,t}$ – истинная плотность биомассы или её углеродного остатка, $\text{кг}/\text{м}^3$; ω_s – доля твердой фазы вещества в анализируемом образце; ρ_{air} – плотность воздуха при 100 °C (температура определения теплофизических характеристик), равная $0,9461 \text{ кг}/\text{м}^3$ [49]; ω_{air} – доля воздуха в анализируемом образце.

Принимается, что сумма ω_s и ω_{air} равняется единице. С учетом этого, преобразовав уравнение (3), можно определить долю твердой фазы (ω_s) в образце:

$$\omega_s = \frac{\rho - \rho_{air}}{\rho_{s,t} - \rho_{air}}. \quad (4)$$

Выражения (1)–(4) позволяют определить истинные значения теплофизических характеристик для рассматриваемых видов биомассы (рис. 7). Можно заметить, что истинные значения выше значений, определенных для спрессованного состояния образцов. Однако изменения истинных характеристик повторяют характер зависимостей для спрессованного состояния.

Полученные данные с использованием формул (1)–(4) позволяют рассчитывать теплофизические характеристики (теплоемкость и коэффициент теплопроводности) образцов соломы, отрубей и суховского торфа при любой насыпной плотности.

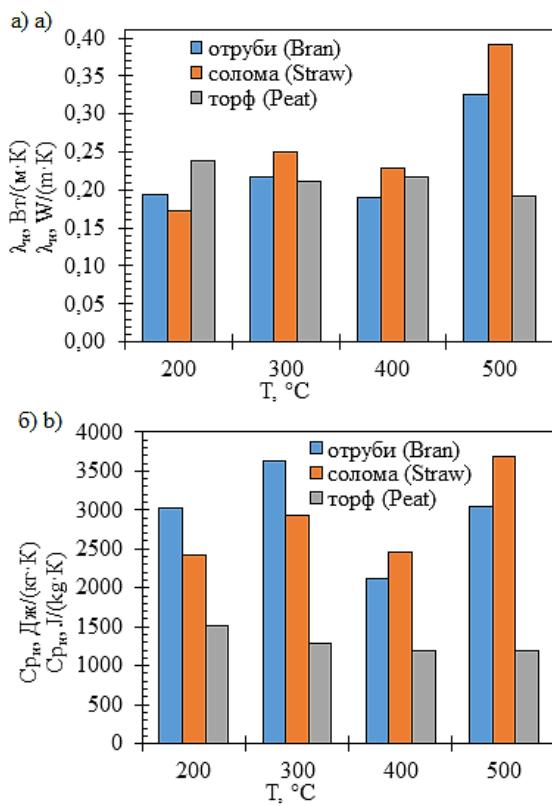


Рис. 7. Истинные значения теплоемкости (C_p) и коэффициента теплопроводности (λ) для биомассы и углеродных остатков, полученных при её пиролизе в температурном интервале 200–500 °C

Fig. 7. True values of thermal conductivity coefficient (λ) and heat capacity (C_p) for biomass and carbon residue obtained during its pyrolysis in the temperature range of 200–500 °C

Заключение

Пиролиз соломы, отрубей и суховского торфа протекает при температуре 220–500 °C. При этом разложение соломы и отрубей происходит в две стадии, различающиеся средней скоростью разложения – (0,38...0,41) % °C⁻¹ и 0,09 % °C⁻¹ соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pazheri F.R., Othman M.F., Malik N.H. A review on global renewable electricity scenario // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – V. 31. – P. 835–845.
- Towards carbon free economy and electricity: the puzzle of energy costs, sustainability and security based on willingness to pay / T. Balezentis, D. Streimikiene, I. Mikalauskas, Z. Shen // Energy. – 2021. – V. 214. – Article number 119081.
- Doepfert M., Castro R. Techno-economic optimization of a 100 % renewable energy system in 2050 for countries with high shares of hydropower: the case of Portugal // Renewable Energy. – 2021. – V. 125. – P. 491–503.
- Ellabban O., Abu-Rub H., Blaabjerg F. Renewable energy resources: current status, future prospects, and their enabling technology // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – V. 39. – P. 748–764.
- Pursiheimo E., Holttinen H., Koljonen T. Inter-sectoral effects of high renewable energy share in global energy system // Renewable Energy. – 2019. – V. 136. – P. 1119–1129.
- Key world energy statistics. – Paris: International Energy Agency, 2018. – 51 p.
- Безруких П.П., Карабанов С.М. Эффективность возобновляемой энергетики. Мифы и факты // Энергия: экономика, техника, экология. – 2016. – № 6. – С. 11–24.
- Фортов В.Е., Попель О.С. Состояние развития возобновляемых источников энергии в мире и в России // Теплоэнергетика. – 2014. – № 6. – С. 4–13.
- Pick J.B. Renewable energy: problems and prospects in Coachella Valley, California. – Cham: SpringerBriefs in Geography, 2017. – 210 p.
- Распределение ресурсов энергии солнечного излучения по территории России / О.С. Попель, С.Е. Фрид, С.В. Киселева, Ю.Г. Коломиец, Е.Н. Терехова // Энергия: экономика, техника, экология. – 2007. – № 1. – С. 15–23.
- Barbier E. Geothermal energy technology and current status: an overview // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2002. – V. 6. – P. 3–65.
- A review on the forecasting of wind speed and generated power / M. Lei, L. Shiyuan, J. Chuanwen, L. Hongling, Z. Yan // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2009. – V. 13. – P. 915–920.
- Goldemberg J., Teixeira S. Coelho Renewable energy – traditional biomass vs. modern biomass // Energy Policy. – 2004. – V. 32. – P. 711–714.
- Edenhofer O. The IPCC special report on renewable energy sources and climate change mitigation. – New York: Cambridge

Разложение торфа протекает во всем температурном диапазоне 220–500 °C при среднем значении скорости разложения 0,11 % °C⁻¹.

Методом лазерной вспышки определены теплофизические характеристики (теплоемкость и теплопроводность) исходной биомассы и её углеродных остатков, полученных при медленном пиролизе. Установлено, что теплопроводность углеродных остатков из соломы и отрубей, имеющих относительно невысокую для биомассы величину зольности, несущественно изменяется вплоть до 400 °C, после чего её значение возрастает. Теплоемкость этих образцов увеличивается до температуры их получения, равной 300 °C, после чего происходит её резкое снижение. Углеродистый остаток, полученный при 500 °C, имеет более высокое значение теплоемкости по сравнению с остатком при 400 °C. Отмеченные изменения можно объяснить разложением компонентов органической части биомассы – целлюлозы и лигнина.

Теплоемкость и теплопроводность углеродного остатка из суховского торфа, имеющего высокую долю минерализации ($A^d=22,8\%$), снижаются во всем рассмотренном температурном диапазоне, что обусловлено повышением доли неорганических компонентов за счет разложения органической массы, что подтверждается ростом плотности твердой фазы

Полученные данные позволяют рассчитывать теплофизические характеристики (теплоемкость и коэффициент теплопроводности) образцов соломы, отрубей или суховского торфа при любой насыпной плотности.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-00085). Изучение термического разложения осуществлено в рамках реализации проекта РФФИ № 20-38-90180 (аспиранты). Истинная плотность определена на приборной базе ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» в рамках государственного задания (проект № AAAA-A21-121011390007-7).

- University Press, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2011. – 1076 p.
15. McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass // Bioresource Technology. – 2002. – V. 83 (1). – P. 37–46.
 16. Searle S., Malins C. A reassessment of global bioenergy potential in 2050 // GCB Bioenergy. – 2015. – V. 7. – P. 328–336.
 17. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям «Утилизация и обезвреживание отходов термическими способами». – М.: Бюро НДТ, 2020. – 200 с.
 18. Thermal enrichment of different types of biomass by lowtemperature pyrolysis / R. Tabakaev, I. Kanipa, A. Astafev, Y. Dubinin, N. Yazykov, A. Zavorin, V. Yakovlev // Fuel. – 2019. – V. 245. – P. 29–38.
 19. Utilization of wheat bran for producing activated carbon with high specific surface area via NaOH activation using industrial furnace / Y. Zhang, X. Song, Y. Xu, H. Shen, X. Kong, H. Xu // Journal of Cleaner Production. – 2019. – V. 210. – P. 366–375.
 20. Microalgal biomass pretreatment for integrated processing into biofuels, food, and feed / J.C. de Carvalho, A.I. Magalhães Jr., G.V. de Melo Pereira, A.B.P. Medeiros, E.B. Sydney, C. Rodrigues, D.T.M. Aulestia, L.P. de Souza Vandenberghe, V.T. Soccol, C.R. Soccol // Bioresource Technology. – 2020. – V. 300. – Article number 122719.
 21. Богданов Н.Н. Полукоксование и газификация торфа. – М.: Государственное энергетическое изд-во, 1947. – 268 с.
 22. Федосеев С.Д., Чернышев А.Б. Полукоксование и газификация твердого топлива. – Москва: ГНТИ нефтяной и горнотопливной литературы, 1960. – 328 с.
 23. De Wild P., Reith H., Heeres E. Biomass pyrolysis for chemicals // Biofuels. – 2011. – V. 2. – P. 185–208.
 24. Pyrolysis of microalgae for fuel production: microalgae-based biofuels and bioproducts / J. Fermoso, J.M. Coronado, D.P. Serrano, P. Pizarro. – Kidlington: Woodhead Publ., 2017. – 562 p.
 25. Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues // C. Dupont, R. Chiriac, G. Gauthier, F. Toche // Fuel. – 2014. – V. 115. – P. 644–651.
 26. Simpson W., TenWolde A. Wood handbook – wood as an engineering material. – Madison: Forest Products Laboratory, 1999. – 486 p.
 27. Sonderegger W., Hering S., Niemz P. Thermal behaviour of Norway spruce and European beech in and between the principal anatomical directions // Holzforschung. – 2011. – V. 65. – P. 369–375.
 28. Kiiiskinen H.T., Lytykäinen K., Hämäläinen J.P. Specific heats of dry Scandinavian wood pulps // Journal of pulp and paper science. – 1998. – V. 24. – P. 219–223.
 29. Moisture dependent thermal properties of peanut pods, kernels, and shells / V.S.P. Bitra, S. Banu, P. Ramakrishna, G. Narendra, A.R. Womac // Biosystems Engineering. – 2010. – V. 106. – P. 503–512.
 30. Njie D.N., Rumsey T.R., Singh R.P. Thermal properties of cassava, yam and plantain // Journal of Food Engineering. – 1998. – V. 37. – P. 63–76.
 31. Singh K.K., Goswami T.K. Thermal properties of cumin seed // Journal of Food Engineering. – 2000. – V. 45. – P. 181–187.
 32. Mothée C.G., De Miranda I.C. Characterisation of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2009. – V. 97. – P. 661–665.
 33. Gupta M., Yang J., Roy C. Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles // Fuel. – 2003. – V. 82. – P. 919–927.
 34. Кузнецов Б.Н. Каталитическая химия растительной биомассы // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 12. – С. 47–55.
 35. Vassilev S.V., Vassileva C.G., Vassilev V.S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: an overview // Fuel. – 2015. – V. 158. – P. 330–350.
 36. Kozlov A.N., Svischnev D.A. Transformation of the mineral matter of fuel wood in thermochemical conversion processes // Solid Fuel Chemistry. – 2016. – V. 50. – P. 226–231.
 37. Кинетические характеристики пиролиза биомассы / Р.Б. Табакаев, Д.Б. Алтынаева, К.Т. Ибраева, А.С. Заворин // Известия Томского политехнического университета. Инженеринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 12. – С. 117–130.
 38. Kosowska-Golachowska M., Gajewski W., Musiał T. Determination of the effective thermal conductivity of solid fuels by the laser flash method // Archives of Thermodynamics. – 2014. – V. 35. – P. 3–16.
 39. Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Experimental and numerical study of coal dust ignition by a hot particle // Applied Thermal Engineering. – 2018. – V. 133. – P. 774–784.
 40. Способ получения формованного топлива: пат. Рос. Федерации № 2738709, заявл. 25.05.2020; опубл. 15.12.2020. Бюл. № 35.
 41. Исследование характеристик и минерального состава торфа Томской области применительно к энергетическому использованию / К.Т. Ибраева, Ю.О. Манаев, Р.Б. Табакаев, Н.А. Языков, А.С. Заворин // Известия Томского политехнического университета. Инженеринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 1. – С. 191–200.
 42. Капаев Г.И. Физико-химические основы процесса термического разложения солей угольной кислоты: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2009. – 20 с.
 43. Гамер П.Н. Очистка воды для промышленных предприятий. – М.: Стройиздат, 1968. – 415 с.
 44. Modelling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects / C.A. Koufopoulos, N. Papayannakos, G. Maschio, A. Lucchesi // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1991. – V. 69. – P. 907–915.
 45. Kantorovich I.I., Bar-Ziv E. Heat transfer within highly porous chars: a review // Fuel. – 1999. – V. 78 (3). – P. 279–299.
 46. Raznjevic K. Handbook of thermodynamic tables and charts. – New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1976. – 392 p.
 47. Субботин А.Н. Тепломассоперенос при зажигании и горении структурно неоднородных сред: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – Томск, 2011. – 307 с.
 48. Dul'nev G.N., Volkov D.P., Malarev V.I. Thermal conductivity of moist porous materials // Journal of engineering physics. – 1989. – V. 56. – P. 198–206.
 49. Tsilingiris P.T. Thermophysical and transport properties of humid air at temperature range between 0 and 100 °C // Energy Conversion and Management. – 2008. – V. 49. – P. 1098–1110.

Поступила 24.02.2021 г.

Информация об авторах

Табакаев Р.Б., кандидат технических наук, научный сотрудник Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Астафьев А.В., инженер организационного отдела Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Иващенко А.С., кандидат технических наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Языков Н.А., кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории каталитических процессов переработки возобновляемого сырья Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Заворин А.С., доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой-руководитель Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова на правах кафедры Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 662.715.3

CHANGES IN THERMOPHYSICAL CHARACTERISTICS OF BIOMASS WITH DIFFERENT MINERALIZATION AMOUNT DURING ITS SLOW PYROLYSIS

Roman B. Tabakaev¹,
tabakaevRB@tpu.ru

Alexander V. Astafev¹,
ava31@tpu.ru

Alexander S. Ivashutenko¹,
ivashutenko@tpu.ru

Nikolay A. Yazykov²,
yazykov@catalysis.ru

Alexander S. Zavorin¹,
zavorin@tpu.ru

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

² Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,
5, Academician Lavrentiev avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

The work relevance is caused by the need to study the changes of biomass thermophysical characteristics in its thermal transformation in relation to the design of technological equipment and energy use.

The main aim of the research is to study the thermophysical characteristics during slow pyrolysis of biomass with different mineralization amount.

Objects: biomass resources with different amount of mineralization – straw ($A^d=2,8\%$), nonconforming wheat bran ($A^d=6,9\%$), lowland peat of the Sukhovsky deposit ($A^d=22,8\%$).

Methods. Thermotechnical characteristics of biomass samples and their carbon residue are determined according to certified methods (GOST R 54186-2010 (EN 14774-1: 2009), GOST R 56881-2016 (E1755-01), GOST 11305-2013, 11306-2013, GOST 32990-2014 (EN 15148: 2009)); values of the calorific value were determined using the ABK-1 calorimeter (RET, Russia) in accordance with GOST 147-2013 (ISO 1928-2009); elemental analysis of organic part was carried out on a Vario Micro Cube (Elementar, Germany) device; thermal processing was carried out by differential thermal analysis and physical experiment; the thermophysical characteristics of the biomass and its carbon residue were measured by laser flash method using the thermal conductivity analyzer Discovery Laser Flash 1 (DLF-1); the true density was measured using an automatic gas pycnometer Ultrapyc-1200e (Quantachrome Instruments, USA); the carbon residue structure was studied by scanning microscopy VEGA 3 SBU electron microscope (TESCAN, Czech Republic).

Results. Straw and bran pyrolysis proceeds in two stages, differing in the average rate of decomposition – $(0,38...0,41)\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ and $0,09\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ respectively. Peat decomposition occurs in the whole temperature range ($220\text{--}500\ ^\circ\text{C}$) with an average decomposition rate of $0,11\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. It was found that the thermal conductivity of carbon residue from straw and bran, which have a relatively low ash content for biomass, does not significantly change up to $400\ ^\circ\text{C}$, after which this value increases. The heat capacity of these samples increases with the temperature of their production to $300\ ^\circ\text{C}$, after which it sharply decreases. The carbon residue obtained at $500\ ^\circ\text{C}$ has a higher heat capacity value compared to the residue obtained at $400\ ^\circ\text{C}$. These changes can be explained by decomposition of biomass organic part components – cellulose and lignin. The heat capacity and the thermal conductivity of sukhovsky peat carbon balance have a high mineralization amount ($A^d=22,8\%$), decrease in all temperature range, due to the inorganic components share increase in result of organic part decomposition, which is confirmed by the solid phase density increase.

Key words:

Biomass, pyrolysis, thermophysical characteristics, differential thermal analysis, true values.

The research was carried out at support of the Russian Science Foundation (project no. 19-79-00085). The thermal decomposition study was carried out within the framework of the RFBR project no. 20-38-90180 (postgraduate students). The true density was determined on the instrument base of the Federal Publicly Funded Institution of Science «Boreskov Institute of Catalysis SB RAS» within the framework of the state task (project no. AAAA21-121011390007-7).

REFERENCES

1. Pazheri F.R., Othman M.F., Malik N.H. A review on global renewable electricity scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, vol. 31, pp. 835–845.
2. Balezentis T., Streimikiene D., Mikalauskas I., Shen Z. Towards carbon free economy and electricity: The puzzle of energy costs, sustainability and security based on willingness to pay. *Energy*, 2021, vol. 214, article number 119081.
3. Doepfert M., Castro R. Techno-economic optimization of a 100 % renewable energy system in 2050 for countries with high shares of hydropower: The case of Portugal. *Renewable Energy*, 2021, vol. 125, pp. 491–503.
4. Ellabban O., Abu-Rub H., Blaabjerg F. Renewable energy resources: current status, future prospects, and their enabling technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, vol. 39, pp. 748–764.

5. Pursiheimo E., Holttinen H., Koljonen T. Inter-sectoral effects of high renewable energy share in global energy system. *Renewable Energy*, 2019, vol. 136, pp. 1119–1129.
6. *Key world energy statistics*. Paris, International Energy Agency, 2018. 51 p.
7. Bezrukikh P.P., Karabavov S.M. Renewable energy efficiency. Myths and facts. *Energy: economics, technology, ecology*, 2016, no. 6, pp. 11–24. In Rus.
8. Fortov V.E., Popel O.S. The current status of the development of renewable energy sources worldwide and in Russia. *Thermal Engineering*, 2014, no. 6, pp. 4–13. In Rus.
9. Pick J.B. *Renewable energy: problems and prospects in Coachella Valley, California*. Cham, SpringerBriefs in Geography, 2017. 210 p.
10. Popel O.S., Frid S.E., Kiseleva S.V., Kolomiets Yu.G., Terekhova E.N. Distribution of energy resources of solar radiation on the territory of Russia. *Energy: economics, technology, ecology*, 2007, no. 1, pp. 15–23. In Rus.
11. Barbier E. Geothermal energy technology and current status: an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2002, vol. 6, pp. 3–65.
12. Lei M., Shiyian L., Chuanwen J., Hongling L., Yan Z. A review on the forecasting of wind speed and generated power. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, vol. 13, pp. 915–920.
13. Goldemberg J., Teixeira Coelho S. Renewable energy – traditional biomass vs. modern biomass. *Energy Policy*, 2004, vol. 32, pp. 711–714.
14. Edenhofer O. *The IPCC special report on renewable energy sources and climate change mitigation*. New York, Cambridge University Press, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2011. 1076 p.
15. McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 2002, vol. 83 (1), pp. 37–46.
16. Searle S., Malins C. A reassessment of global bioenergy potential in 2050. *GCB Bioenergy*, 2015, vol. 7, pp. 328–336.
17. *Informatsionno-tehnicheskiy spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam «Utilizatsiya i obezrezhivaniye otkhodov termicheskimi sposobami»* [Information and technical guide to the best available technologies «Waste utilization and neutralization by thermal methods»]. Moscow, Bureau of NTD Publ., 2020. 200 p.
18. Tabakaev R., Kanipa I., Astafev A., Dubinin Y., Yazykov N., Zavorin A., Yakovlev V. Thermal enrichment of different types of biomass by low-temperature pyrolysis. *Fuel*, 2019, vol. 245, pp. 29–38.
19. Zhang Y., Song X., Xu Y., Shen H., Kong X., Xu H. Utilization of wheat bran for producing. *Journal of Cleaner Production*, 2019, vol. 210, pp. 366–375.
20. De Carvalho J.C., Magalhães Jr. A.I., De Melo Pereira G.V., Medeiros A.B.P., Sydney E.B., Rodrigues C., Aulestia D.T.M., De Souza Vandenberghe L.P., Soccol V.T., Soccol C.R. Microalgae biomass pretreatment for integrated processing into biofuels, food, and feed. *Bioresource Technology*, 2020, vol. 300, article number 122719.
21. Bogdanov N.N. *Polukoksovanie i gazifikatsiya torfa* [Semi-coking and gasification of peat]. Moscow, State energy Publ. house, 1947. 268 p.
22. Fedoseev S.D., Chernyshev A.B. *Polukoksovanie i gazifikatsiya tverdogo topiva* [Semi-coking and gasification of solid fuels]. Moscow, GNTI Oil and Mining and Fuel Literature, 1960. 328 p.
23. De Wild P., Reith H., Heeres E., Biomass pyrolysis for chemicals. *Biofuels*, 2011, vol. 2, pp. 185–208.
24. Fermojo J., Coronado J.M., Serrano D.P., Pizarro P. *Pyrolysis of microalgae for fuel production: Microalgae-based biofuels and bioproducts*. Kidlington, Woodhead Publ., 2017. 562 p.
25. Dupont C., Chiriac R., Gauthier G., Toche F. Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues. *Fuel*, 2014, vol. 115, pp. 644–651.
26. Simpson W., TenWolde A. *Wood handbook – wood as an engineering material*. Madison, Forest Products Laboratory, 1999. 486 p.
27. Sonderegger W., Hering S., Niemz P. Thermal behaviour of Norway spruce and European beech in and between the principal anatomical directions. *Holzforschung*, 2011, vol. 65, pp. 369–375.
28. Kiiskinen H.T., Lyytikäinen K., Hämäläinen J.P. Specific heats of dry Scandinavian wood pulps. *Journal of pulp and paper science*, 1998, vol. 24, pp. 219–223.
29. Bitra V.S.P., Banu S., Ramakrishna P., Narendra G., Womac A.R. Moisture dependent thermal properties of peanut pods, kernels, and shells. *Biosystems Engineering*, 2010, vol. 106, pp. 503–512.
30. Njie D.N., Rumsey T.R., Singh R.P. Thermal properties of cassava, yam and plantain. *Journal of Food Engineering*, 1998, vol. 37, pp. 63–76.
31. Singh K.K., Goswami T.K. Thermal properties of cumin seed. *Journal of Food Engineering*, 2000, vol. 45, pp. 181–187.
32. Mothée C.G., De Miranda I.C. Characterisation of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, vol. 97, pp. 661–665.
33. Gupta M., Yang J., Roy C. Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles. *Fuel*, 2003, vol. 82, pp. 919–927.
34. Kuznetsov B.N. Kataliticheskaya khimiya rastitelnoy biomassy [Catalytic chemistry of plant biomass]. *Sorosovskiy obrazovatelny zhurnal*, 1996, no. 12, pp. 47–55.
35. Vassilev S.V., Vassileva C.G., Vassilev V.S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: an overview. *Fuel*, 2015, vol. 158, pp. 330–350.
36. Kozlov A.N., Svishchev D.A. Transformation of the mineral matter of fuel wood in thermochemical conversion processes. *Solid Fuel Chemistry*, 2016, vol. 50, pp. 226–231.
37. Tabakaev R.B., Altynbayeva D.B., Ibraeva K.T., Zavorin A.S. Kinetic characteristics of biomass pyrolysis. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 12, pp. 117–130. In Rus.
38. Kosowska-Golachowska M., Gajewski W., Musial T. Determination of the effective thermal conductivity of solid fuels by the laser flash method. *Archives of Thermodynamics*, 2014, vol. 35, pp. 3–16.
39. Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Experimental and numerical study of coal dust ignition by a hot particle. *Applied Thermal Engineering*, 2018, vol. 133, pp. 774–784.
40. Tabakaev R.B., Kan V.V., Skugarova A.O. *Sposob polucheniya formovochnogo topiva* [Method for producing formed fuel]. Patent RF, no. 2738709, 2020.
41. Ibraeva K.T., Manaev U.O., Tabakaev R.B., Yazikov N.A., Zavorin A.S. Research of characteristics and mineral composition of peat of the Tomsk region relating to energy use. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 1, pp. 191–200. In Rus.
42. Kapaev G.I. *Fiziko-khimicheskie osnovy protsessa termicheskogo razlozheniya soley ugolnoy kisloty*. Avtoreferat Diss. Kand. nauk [Physicochemical basis of thermal decomposition of carbonic acid salts. Cand. Diss. Abstract]. Moscow, 2009. 20 p.
43. Gamer P.I. *Ochistka vody dlya promyshlennyykh predpriyatiy* [Water treatment for industrial enterprises]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1968. 415 p.
44. Koufopanos C.A., Papayannakos N., Maschio G., Lucchesi A. Modelling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1991, vol. 69, pp. 907–915.
45. Kantorovich I.I., Bar-Ziv E. Heat transfer within highly porous chars: a review. *Fuel*, 1999, vol. 78 (3), pp. 279–299.
46. Raznjevic K. *Handbook of thermodynamic tables and charts*. New York, Hemisphere Publishing Corporation, 1976. 392 p.
47. Subbotin A.N. *Teplomassoperenos pri zazhiganii i gorenii strukturno neodnorodnykh sred*. Dok. nauk [Heat and mass transfer during ignition and combustion of structurally inhomogeneous media. Dr. Diss.]. Tomsk, 2011. 307 p.
48. Dulnev G.N., Volkov D.P., Malarev V.I. Thermal conductivity of moist porous materials. *Journal of engineering physics*, 1989, vol. 56, pp. 198–206.
49. Tsilingiris P.T. Thermophysical and transport properties of humid air at temperature range between 0 and 100 °C. *Energy Conversion and Management*, 2008, vol. 49, pp. 1098–1110.

Received: 24 February 2021.

Information about the authors

Roman B. Tabakaev, Cand. Sc., researcher, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexander V. Astafev, engineer, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexander S. Ivashutenko, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Nikolay A. Yazykov, Cand. Sc., researcher, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS.

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

УДК 553.98

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАНЕРОЗОЙСКИХ ОЧАГОВ ГЕНЕРАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И ОЦЕНКА ИХ РОЛИ В ФОРМИРОВАНИИ ЗАЛЕЖЕЙ «ПАЛЕОЗОЙСКОЙ» НЕФТИ (ЮГО-ВОСТОК ЗАПАДНОЙ СИБИРИ)

Исаев Валерий Иванович¹,
isaevvi@tpu.ru

Галиева Маргарита Фаритовна¹,
margaritagalieva@gmail.com

Лобова Галина Анатольевна¹,
lobovaga@tpu.ru

Крутенко Даниил Сергеевич¹,
dskrutenko@gmail.com

Осипова Елизавета Николаевна¹,
osipovaen@tpu.ru

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

Актуальность. Промышленная нефтегазоносность отложений в палеозойском комплексе выявлена на всей площади Западной Сибири, значительные работы по оценке доюрских образований проводились на юго-востоке. Здесь открыто 13 залежей УВ в карбонатных, кремнисто-глинистых, песчаных и гравелитовых отложениях. Эти объекты отнесены к трудноизвлекаемой нефти, но являются инвестиционно привлекательными из-за приуроченности к территориям нефтепромыслов с уже развитой инфраструктурой. Исследованиями ставится и решается проблема моделирования мезозойских и палеозойских катагенетических очагов генерации углеводородов и оценки их роли в формировании залежей «палеозойской» нефти.

Цель: оценка роли фанерозойских очагов генерации углеводородов в формировании залежей «палеозойской» нефти.

Объект. Настоящая статья содержит постановку и решение задачи палеотектонических и палеотемпературных реконструкций палеозойско-мезозойских очагов генерации углеводородов в разрезе Герасимовского нефтегазоконденсатного месторождения, входящего в Останинскую группу месторождений Томской области. На месторождении коллекторы, обусловленные эпигенетическими процессами в древней коре выветривания в период 213–208 млн лет назад, формируют резервуары вскрытого бурением выветрелого и коренного палеозоя – кехорегской свиты нижнего карбона. На месторождении имеются измеренные пластовые температуры и определения отражательной способности витринита как в юрских интервалах разреза, так и в доюрских образованиях, а также документированные притоки флюида из доюрских горизонтов.

Методы. Палеореконструкции реализуются методом палеотемпературного моделирования. Используемая модель снимает необходимость завершающих калибровок по значениям отражающей способности витринита. Глубинный тепловой поток определяется решением обратных задач геотермии в оригинальной постановке, в два этапа. Первый этап заключается в определении плотности квазистационарного теплового потока, относимого к началу юрского времени. Второй этап состоит в определении значения теплового потока в силуре и его динамики до ранней юры. Решением прямых задач геотермии восстанавливается седиментационная и термическая история фанерозойских материнских свит – палеозойских ларинской, мирной, чузикской, чагинской, кехорегской а также юрских тюменской и баженовской.

Результаты. В результате выполненного совместного палеотемпературного моделирования фанерозойских очагов генерации углеводородов мезозойских и палеозойских осадочных бассейнов выявлены и изучены вероятные сингенетичные источники залежей углеводородов в выветрелом и коренном палеозое. Учет последовательности фаз генерации и эмиграции жидких и газообразных углеводородов, временного периода формирования коллекторов, данных генетических анализов нефти позволяет идентифицировать нефти резервуаров палеозоя как «баженовские». А источником газа определяется «кехорегский» – породы доманикоидного типа кехорегской свиты.

Выводы. Палеотемпературные исследования разреза Герасимовского месторождения, ранее выполненное моделирование на Сельвеинской площади глубокого бурения и на Останинском месторождении показывают, что альтернативные концепции «главного источника» палеозойских залежей углеводородов не являются взаимоисключающими. Представляется, что для палеозойских залежей источником жидких углеводородов (нефть), скорее всего, является верхнеюрская баженовская свита, а источником газообразных углеводородов (газа и газоконденсата) являются палеозойские породы доманикоидного типа.

Ключевые слова:

Палеозойский нефтегазоносный комплекс, фанерозойские источники углеводородов, палеотемпературное моделирование очагов генерации, сингенетичные источники «палеозойской» нефти, Останинская группа месторождений Томской области.

Введение

В Западной Сибири месторождения углеводородов (УВ) находятся на поздней стадии разработки: ресурсная база, прежде всего, промышленно значимого

юрского горизонта в значительной степени исчерпана. Необходимо повышать коэффициент извлечения нефти на действующих месторождениях, выполнять поиски и осваивать зоны нефтегазонакопления в но-

вых стратиграфических горизонтах, включая сланцевую формацию баженовской свиты, а также доюрский нефтегазоносный комплекс (НГК). Все перечисленные объекты отнесены к трудноизвлекаемой нефти, но являются инвестиционно привлекательными в контексте приуроченности к территориям нефтепромыслов с уже развитой инфраструктурой.

Промышленная нефтегазоносность отложений в доюрском (палеозойском) НГК выявлена на всей площади Западной Сибири (рис. 1). Значительные работы по оценке нефтегазоносности доюрских отложений проводились на юго-востоке, на территории

Томской области (Нюрольская мегавпадина), в пределах которой открыто 13 залежей УВ в карбонатных, кремнисто-глинистых, песчаных и гравелитовых отложениях.

Разнообразие подходов к проблеме формирования месторождений УВ в палеозойском НГК Западной Сибири, вариантный выбор фактических материалов и различные методы их интерпретации привели к многообразию концепций о нефтегазоносности палеозойских отложений и, как следствие, к существенной неоднозначности стратегии поисков залежей в палеозойском комплексе.

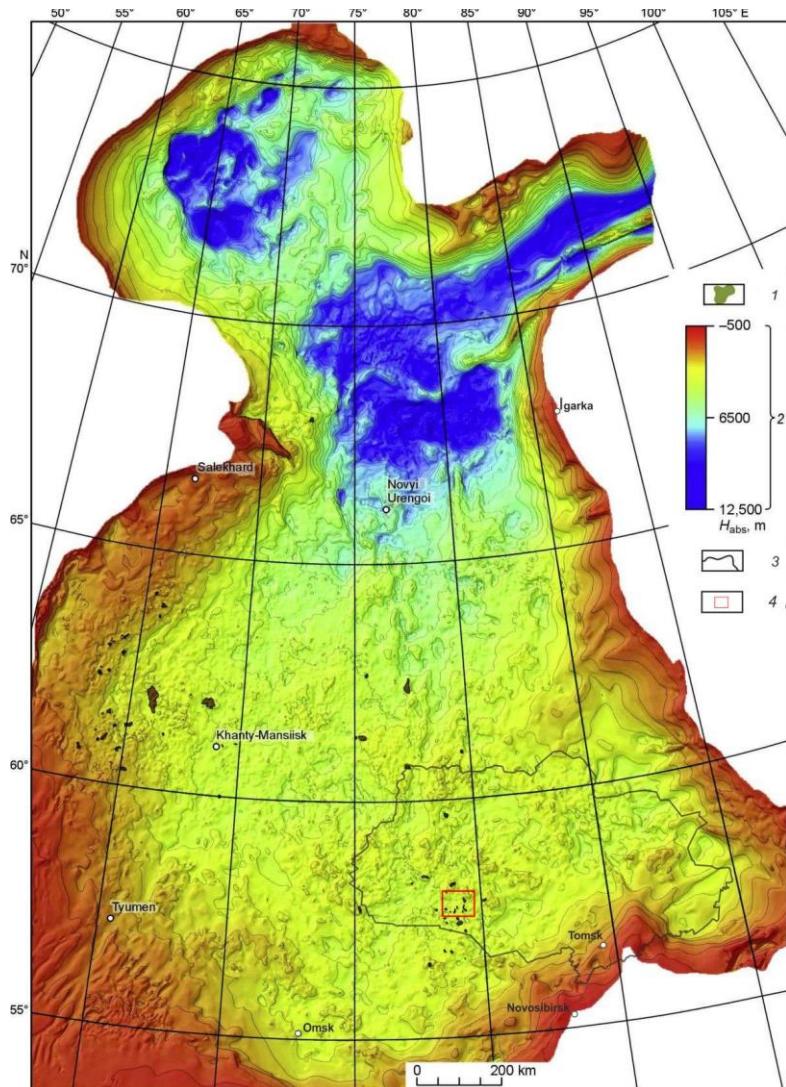


Рис. 1. Положение месторождений УВ доюрского НГК Западно-Сибирской плиты на структурной карте по реперному сейсмическому горизонту, приуроченному к подошве юрских отложений (по [4]): 1 – месторождение; 2 – шкала глубин кровли доюрских образований; 3 – административная граница Томской области; 4 – район Останинской группы месторождений

Fig. 1. Location of fields (producing hydrocarbons from the pre-Jurassic oil and gas play (OGP) of Western Siberian Plate) on structure map of the reference seismic horizon associated with bottom of the Jurassic clastic rocks (by [4]): 1 – hydrocarbon field; 2 – depth scale of top of the pre-Jurassic clastic rocks; 3 – Tomsk Region boundary; 4 – the Ostankino group of fields territory

О концепции «главного источника» палеозойской нефти высказываются и обосновываются два варианта. По первой концепции, на основе биомаркерного анализа нефтей, палеозойские отложения рассматриваются

как нефтеаккумулирующий комплекс с собственными материнскими толщами, обуславливающими восходящую миграцию углеводородных флюидов [1]. По второй концепции, основанной на корреляции нефтей па-

леозойских залежей и битумоидов юрских материнских пород, осуществляется нисходящая межпластовая миграция УВ из юрских толщ в доюрские образования [2].

Настоящими исследованиями ставится и решается проблема моделирования палеотемпературным методом мезозойских и палеозойских очагов генерации УВ и оценки их роли в формировании залежей «палеозойской» нефти.

Первый опыт и результаты совместного палеотемпературного моделирования мезозойских и палеозой-

ских очагов генерации УВ фанерозойских осадочных бассейнов получены для палеозойско-мезозойско-кайнозойского разреза Сельвейкинской площади глубокого бурения [3].

Установлено, что в разрезе Сельвейкинской площади (рис. 2, а, скважина 2), на которой вскрыта кровля палеозоя представлена верхнедевонскими отложениями, источником газопроявлений коры выветривания (пласт M_1) и кровли палеозоя (пласт M) являются породы доманикоидного типа девонской чагинской свиты.

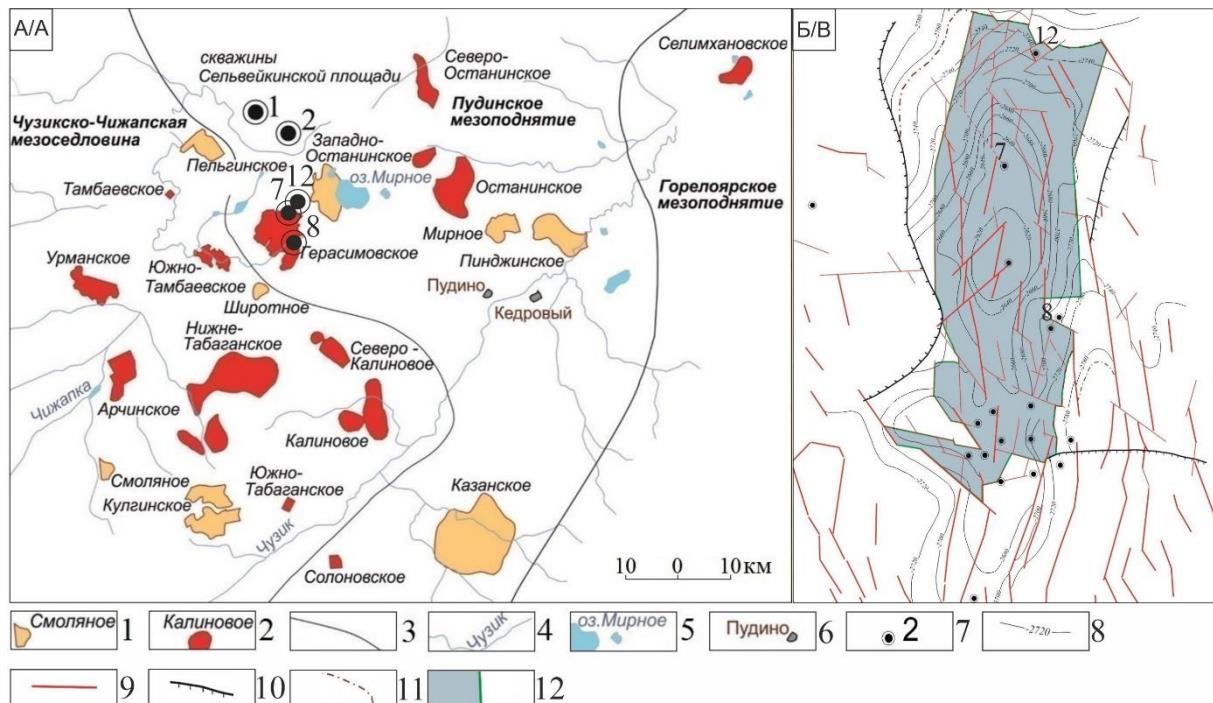


Рис. 2. Останинская группа месторождений (А) и Герасимовское нефтегазоконденсатное месторождение (Б). 1, 2 – месторождение УВ с залежами в нефтегазоносных комплексах; 3 – граница тектонического элемента [5]; 4 – речная сеть; 5 – озеро; 6 – поселение; 7 – исследуемая скважина глубокого бурения; 8 – сейсмоизогипса по подошве осадочного чехла; 9 – тектоническое нарушение; 10 – граница коллектора коренного палеозоя (пласт M); 11 – контур ВНК пласта M; 12 – контур запасов категории C1

Fig. 2. The Ostanino group of hydrocarbon fields (A) and the Gerasimov oil-gas condensate field (B). 1, 2 – a field with deposits in: 1 – the Jurassic OGP, 2 – the Jurassic and pre-Jurassic OGP; 3 – tectonic structure boundary [5]; 4 – river system; 5 – lake; 6 – inhabited area; 7 – deep well of study and its number; 8 – seismic isohypse along the bottom of sediment cover; 9 – disjunctive fault; 10 – the border of the inner Paleozoic reservoir (M₁ formation); 11 – oil-water contact in M₁ formation ; 12 – outlined reserves of C1 category

В работе [6] ставилась и решалась задача моделирования палеозойско-мезозойских очагов генерации УВ в разрезе Останинского нефтегазоконденсатного месторождения (рис. 2, а). Останинское месторождение, в отличие от Сельвейкинской площади, имеет промышленные притоки УВ в доюрских пластах M и M₁.

Установлено, что в разрезе Останинского месторождения, на котором вскрыта кровля палеозоя также представлена верхнедевонскими отложениями, основным («главным») источником УВ доюрских залежей является юрская «баженовская нефть». А роль девонского чагинского источника газа для пластов M и M₁ незначительна.

Таким образом, результаты палеотемпературных исследований разрезов Сельвейкинской площади и Останинского месторождения показывают, что альтернативные концепции «главного источника» палеозойских залежей УВ не являются взаимоисключающими. Представляется, что источником жидких УВ (нефть), скорее всего, является верхнедевонская баженовская свита, а источником газообразных УВ (газа и газоконденсата) – палеозойские породы доманикоидного типа.

Настоящая статья содержит постановку и решение задачи палеотектонических и палеотемпературных реконструкций палеозойско-мезозойских очагов генерации УВ в разрезе Герасимовского нефтегазоконденсатного месторождения (рис. 2).

На Герасимовском месторождении для вскрытых палеозойских образований по отражательной способности витринита (OCB) установлена степень катагенеза $R_{vt}^0=1,17$. Особый интерес к Герасимовскому месторождению обусловлен следующим. В отличие от Сельвейкинской площади и Останинского месторождения, на которых вскрытая кровля палеозоя представлена девонскими отложениями (D_3), на Герасимовском месторождении кровля палеозоя сложена образованиями карбона (C_1).

Важно обратить внимание на еще один аспект актуальности настоящих исследований. Стало достаточно привычным и уверенно выполняемым моделирование «современных» (мезозойско-кайнозойских) осадочных бассейнов.

И в работах российских исследовательских школ, и в публикациях зарубежных исследователей моделирование катагенетических очагов генерации нефти и газа обычно делается, начиная с 210 млн лет назад, т. е. для мезозойско-кайнозойского осадочного бассейна [7, 8].

В российской практике бассейнового моделирования известное исключение составляет геолого-геотермическая модель палеозойско-мезозойского осадочного чехла северо-восточной части Баренцевоморского шельфа, представленная лабораторией тепломассопереноса ГИН РАН [9], и геотермическая модель верхнепротерозойско-палеозойских комплексов Предъенисейского осадочного бассейна, аффилированная лабораторией теоретических основ прогноза нефтегазоносности ИНГГ СО РАН [10].

И в работах зарубежных исследований есть примеры применения метода геотемпературного моделирования палеобассейнов [11, 12]. В работе [13] авторы восстанавливают термическую историю палеозойских (нижнедевонских) пород на территории Германии. Моделирование выполнялось для периода, начиная с 400 млн лет назад. В работе [14] проиллюстрирован пример сопряженного со структурными реконструкциями моделирования изменения тепловых потоков, начиная с ордовика. В публикации [15] применяются данные о поверхностных тепловых потоках для вычисления температур в нефтегазоперспективных объектах раннепалеозойского возраста, характеризующихся глубиной залегания 6–8 км.

Но в работах зарубежных и российских исследователей, как правило, за рамками опубликованных материалов остаются конкретные схемы и параметры методик и технологий моделирования. Вместе с тем при включении в историко-геологический анализ отложений «палеобассейнов» [16] восстановление истории генерационных и аккумуляционных процессов существенно осложняется. Поэтому настоящая статья представляется интересной и полезной, так как не только конкретизирует круг проблемных вопросов методологии и методики моделирования «палеобассейнов», но и дает пример технологии их возможного решения.

Характеристика Герасимовского месторождения

Согласно [17], площадь Герасимовского месторождения расположена на границе внутригеосинклинального Межовского срединного массива и Васюган-Пудинского антиклинария и приурочена к восточной части наложенной Нюрольской впадины, сложенной карбонатными, терригенно-карбонатными и терригенными толщами. По [5], Герасимовская структура находится в зоне сочленения Чузикско-Чижапской мезоседловины и Пудинского мезоподнятия, осложняя его юго-западный склон (рис. 2, а). Герасимовское нефтегазоконденсатное месторождение относится к много пластовым, со сложным геологическим строением.

Промышленная нефтегазоносность месторождения связана с резервуарами доюрского (пласти M, M₁), нижнеюрского (пласт Ю₁₅), среднеюрского (пласти Ю₁₄, Ю₁₂, Ю₁₁, Ю₁₀, Ю₂) и верхнеюрского (пласти Ю₁¹⁻², Ю₁³, Ю₁⁴) НГК. Фазовое состояние залежей следующее: пласти M₁, Ю₁₅, Ю₁₄, Ю₁₂, Ю₁₁ – нефтегазовые, M и Ю₁₀ – нефтегазоконденсатные, Ю₂, Ю₁¹⁻², Ю₁³, Ю₁⁴ – газоконденсатные.

Пласти группы Ю (науканская, тюменская свиты) – средне-, мелкозернистые песчаники, реже – крупнозернистые алевролиты.

Резервуар выветренного палеозоя – пласт M – представлен кавернозно-трещиноватыми кремнистыми, реже глинисто-кремнистыми породами с органогенным детритом. Отмечается значительное изменение качества коллекторов в резервуаре по латерали, вплоть до полного их уплотнения.

Резервуар коренного палеозоя – пласт M₁, выполнен в основном известняками органогенными кремнистыми с прослоями мергелей и аргиллитов. В скважине Герасимовская 12 вскрыты нижнекарбоновые черные известковистые силикаты.

Глубокое поисковое бурение на 17 скважинах Герасимовского месторождения вскрыло образования доюрского фундамента (рис. 2, б). Пласт M является основным промышленным нефтяным объектом (табл. 1). В скважине Герасимовская 8 из доюрского горизонта M (интервал 2854–2861 м) зафиксирован приток безводной нефти, дебит 127 м³/сут. Приток нефти дебитом 8 м³/сут получен из пласта M₁ (интервал 2867–2879 м) в скважине Герасимовская 12. Приток газа дебитом 5,5 тыс. м³/сут получен из интервала 2746–2758 м (M₁+M) в скважине Герасимовская 7. Непромышленные притоки нефти получены из пласта Ю₇ в скважине Герасимовская 12 и газоконденсатной смеси в скважине Герасимовская 7.

Выбор скважины Герасимовская 12 для выполнения палеотектонических и палеотемпературных реконструкций предопределен обеспеченностю измененными геотемпературами как в юрских интервалах разреза, так и в доюрских образованиях, а также наличием притоков из доюрских пластов. Скважина вскрыла выветрелую часть фундамента мощностью 57 м на глубине 2842 м, образования коренного палеозоя – с проходкой 111 м.

Таблица 1. Герасимовское нефтегазоконденсатное месторождение. Опробование глубоких скважин, пройденных в образованиях коренного палеозоя (по материалам «дел скважин»)

Table 1. The Gerasimov oil-gas condensate field. Results of testing wells, exposed the inner Paleozoic rocks (applying well history data)

Свита (горизонт, пласт) Suite (horizon, formation)	Интервал, м Interval, m	Тип флюида Fluid type	Дебит, м ³ /сут Rate, m ³ /day
Скважина Герасимовская 7/The well Gerasimov no. 7			
Выветрелый палеозой (пласт M) + Кехорегская свита (C ₁ kh (пласт M ₁)) Weathered Paleozoic rocks (M formation) + Kehoreg suite (C ₁ kh (M ₁ formation))	2746–2758	нефть, газ oil, gas	20; 5,5 тыс. м ³ /сут 20; 5,5 thous. m ³ /day
Выветрелый палеозой (пласт M) Weathered Paleozoic rocks (M formation)	2746–2754	нефть, газ oil, gas	8,2; 2,1 тыс. м ³ /сут 8,2; 2,1 thous. m ³ /day
Тюменская свита (J ₁₋₂ tm (пласт Ю ₇)) Tuumen suite (J ₁₋₂ tm (Yu ₇ formation))	2704–2712	газоконденсатная смесь (конденсат+газ) gas condensate mixture (condensate+gas)	16 тыс. м ³ /сут 16 thous. m ³ /day
Тюменская свита (J ₁₋₂ tm (пласт Ю ₂)) Tuumen suite (J ₁₋₂ tm (Yu ₂ formation))	2562–2568	конденсат, газ condensate, gas	1,2; 10,8 тыс. м ³ /сут 1,2; 10,8 thous. m ³ /day
Скважина Герасимовская 12 The well Gerasimov no. 12			
Кехорегская свита (C ₁ kh (пласт M ₁)) Kehoreg suite (C ₁ kh (M ₁ formation))	2902–2917	пластиовая вода с малым количеством растворенного газа reservoir water with little amount of dissolved gas	1,1
Кехорегская свита (C ₁ kh (пласт M ₁)) Kehoreg suite (C ₁ kh (M ₁ formation))	2867–2879	нефть, вода, газ oil, water, gas	8; 3,5; 0,5 тыс. м ³ /сут 8; 3,5; 0,5 thous. m ³ /day
Выветрелый палеозой (пласт M) Weathered Paleozoic rocks (M formation)	2847–2860	нефть oil	3,5
Тюменская свита (J ₁₋₂ tm) + Выветрелый палеозой (пласт M) Tuumen suite (J ₁₋₂ tm) + the weathered Paleozoic rocks (M formation)	2838–2859	нефть 90 %, вода 10 % oil 90 %, water 10 %	13
Тюменская свита (J ₁₋₂ tm (пласт Ю ₇)) Tuumen suite (J ₁₋₂ tm (Yu ₇ formation))	2770–2780	нефть oil	0,4
Наунакская свита (J ₃ nn) Naunak suite (J ₃ nn)	2565–2570	практически «сухой» almost barren	–
Скважина Герасимовская 8/The well Gerasimov no. 8			
Выветрелый палеозой (пласт M) Weathered Paleozoic rocks (M formation)	2854–2861	нефть oil	127
Выветрелый палеозой (пласт M) Weathered Paleozoic rocks (M formation)	2865–2870, 2854–2861	нефть oil	80
Тюменская свита (J ₁₋₂ tm) + Выветрелый палеозой (пласт M) Tuumen suite (J ₁₋₂ tm) + weathered Paleozoic rocks (M formation)	2828–2847	нефть oil	47

О параметризации модели Герасимовского месторождения

Литолого-стратиграфическая разбивка («дело скважины») послужила основой параметризации вскрытого мезозайско-кайнозайского разреза скважины 12. Реконструкция мощностей не вскрытого силурийско-каменноугольного стратиграфического разреза выполнена с учетом [18].

В палеозойском разрезе учтены перерывы в осадко-накоплении [19]. Первый (первая половина эйфельского века) – непродолжительный, порядка 3 млн лет. Второй (с началом в среднекаменноугольную эпоху) – более продолжительный, порядка 105 млн лет. Во второй перерыв размывались каменноугольные отложения – елизаровская C₂elz, средневасюганская C₁₋₂sv и частично кехорегская C₁kh свиты. О перерыве в осадконакоплении и размыве отложений свидетельствуют вскрытые на забое скважины 12 визейские отложения раннего карбона, возраст которых подтверждается по комплексу фораминифер. Таким образом, толщина размытых палеозойских отложений составляет не менее 1000 м.

Как источники УВ для горизонтов выветрелого и коренного палеозоя предполагаются потенциально нефтематеринские свиты [20, 21]: палеозойские породы доманиоидного типа – ларинской (S₁lr), мирной (D₁mr), чузикской (D₂cz), чагинской (D₃cg), кехорегской (C₁kh) свит, а также юрские битуминозные породы тюменской (J₁₋₂tm) и баженовской (J₃bg) свит.

О методике и технологии моделирования

Величина и динамика теплового потока из основания осадочного чехла является одним из основных параметров бассейнового моделирования [22, 23]. Его количественная оценка сложна из-за связей с тектоникой, поверхностными процессами и климатом, и поэтому его моделирование требует комплексного подхода [24]. Именно такой подход к расчету теплового потока обеспечивает применяемая нами методика, которая предполагает выполнение структурно-тектонических реконструкций, учет климатических изменений, а также использование данных о распределении геотемператур как совре-

менных (данные испытаний скважин), так и древних (замеры ОСВ).

Палеоструктурные и палеотемпературные реконструкции реализуются посредством компьютерного комплекса 1D моделирования TeploDialog [7]. В отличие от известных систем бассейнового моделирования (например, ГАЛА, Temis, PetroMod [25]), используемая нами модель снимает необходимость выполнения на завершающем этапе калибровок по ОСВ [26].

В качестве верхнего граничного условия модели принимается климатический «местный» (для юго-востока Западной Сибири) вековой ход температур, с раннемелового – 120 млн лет назад [27]. «Местный» вековой ход был дополнен палеоклиматическими реконструкциями, начиная с 450 млн лет назад [28], в основе которых лежит совместный анализ литологических и палеонтологических индикаторов климата, а также изотопного состава кислорода.

Глубинный тепловой поток – нижнее граничное условие – это решение обратных задач геотермии в оригинальной постановке [29], в два этапа.

Первый этап заключался в решении обратной задачи – определении значения плотности квазистационарного теплового потока $54 \text{ мВт}/\text{м}^2$, относимого к началу юрского времени. Здесь в качестве входных параметров использованы измерения пластовых температур и замеры ОСВ в интервалах юрских отложений.

Второй этап состоял в решении последующей обратной задачи – определении значения плотности теплового потока в силуре $224 \text{ мВт}/\text{м}^2$ и его динамики до ранней юры, с использованием в качестве «наблюденных» геотемператур измерения ОСВ палеозойских образований. Окончание герцинского времени определило резкий спад плотности теплового потока в триасе.

Критерием корректности результатов моделирования плотности теплового потока служит оптимальная согласованность («невязка») расчетных современных и палеотемператур с измеренными («наблюденными») – пластовыми и геотемпературами, пересчитанными из ОСВ. В нашем случае эта «невязка» оптимальная – не превышает $\pm 2^\circ\text{C}$ (табл. 2, рис. 3), т. е. соответствует погрешности наблюденных значений [30, 31].

Решением прямых задач геотермии с использованием расчетных значений и динамики глубинного теплового потока выполнено восстановление седиментационной и термической истории для фанерозойских потенциально материнских свит – ларинской, мирной, чузикской, чагинской, кехорегской а также тюменской и баженовской (рис. 4).

Анализ и оценка результатов

Геотемпературы и их динамика главной зоны нефтеобразования (ГЗН), или главной фазы нефтеобразования (ГФН), так называемое «oil window» ($90\text{--}130^\circ\text{C}$), определяют реализацию нефтематеринской формации [32]. Другие факторы, такие как химическая среда и давление, обычно рассматриваются как менее значимые [33]. Собственную роль в формировании залежей

УВ играет главная зона газообразования (ГЗГ), или главная фаза газообразования (ГФГ) $130\text{--}190^\circ\text{C}$, характеризующаяся интенсивным образованием углеводородных газов, главным образом метана и газоконденсата [34]. Геотемпературы более 190°C разрушительные для углеводородов. По некоторым оценкам [35] углеводородные газы могут образовываться и при более высокотемпературном режиме – в окне $160\text{--}220^\circ\text{C}$.

Доюрский НГК представлен двумя резервуарами: выветрелого (горизонт М) и коренного (M_1) палеозоя. Триасовая кора выветривания, вероятно, играющая ключевую роль в генезисе резервуаров, формировалась в период 213–208 млн лет назад, однако была подвергнута денудационным процессам и не сохранилась. То есть принимаем концепцию, согласно которой резервуары палеозоя генетически обусловлены преимущественно эпигенетическими метеорными и гидротермальными процессами в коре выветривания [36]. Эти резервуары, представленные вторичными коллекторами, сформировались не ранее 213–208 млн лет назад, их геотемпературы не превышали 130°C . В то же время принимаем концепцию вертикальной межпластиовой миграции углеводородов [1, 2], включая миграцию как вверх, так и вниз по разрезу.

Последовательно анализируя периоды «работы» катагенетических очагов генерации нефти (ГФН), газа и газоконденсата (ГФГ) в каждой из семи фанерозойских потенциально материнских свит (рис. 4) и сопоставляя эти периоды со временем формирования палеозойских резервуаров, сделаем оценку возможности аккумуляции и сохранности углеводородов в виде залежей палеозойских пластов.

Нужно отметить (рис. 4), что максимальный прогрев палеозойского разреза наблюдается к началу размыва каменноугольных отложений, 313 млн лет назад. В это время разрез характеризуется максимальной мощностью в доюрское время. Геотемпературы в наиболее погруженной ларинской свите достигают 540°C , а, соответственно, выше по разрезу: в мирной – 360°C , в чузикской – 300°C , в чагинской – 240°C , в кехорегской – 180°C .

Катагенетическая история ларинской свиты (S_1lr). Ларинская свита вошла в ГЗН 422 млн лет назад, но недолго – на 3 млн лет, в ГЗГ – 419 млн лет назад на 12 млн лет. Таким образом, нефтяной потенциал ларинского источника реализован 419 млн лет назад, газовый потенциал реализован 407 млн лет назад. С этого времени свита вошла в зону геотемператур, превышающих 190°C , т. е. деструктивных для углеводородов. В зону деструктивных геотемператур ларинская свита погружалась дважды: (407–163) млн лет назад и (95,0–0) млн лет назад. Таким образом, УВ ларинской свиты подвергались действию разрушительных геотемператур в общей сложности 339 млн лет, в том числе 244 млн лет до формирования коллекторов палеозойских резервуаров. Вполне ясно, что УВ ларинского источника не могли аккумулироваться в этих резервуарах.

Катагенетическая история мирной свиты (D_1mr). Свита вошла в ГЗН 386 млн лет назад на 8 млн лет, в ГЗГ – 378 млн лет назад на весьма про-

должительное время – 31 млн лет. Нефтяной потенциал мирного источника реализован 378 млн лет назад, газовый потенциал реализован 347 млн лет назад. На этом временном этапе свита вошла в зону геотемператур, деструктивных для углеводородов. В

зоне деструктивных геотемператур мирная свита находилась 134 млн лет (347–213), то есть еще до формирования коллекторов палеозойских резервуаров. Ясно, что УВ мирного источника не могли аккумулироваться в резервуарах палеозоя.

Таблица 2. Скважина Герасимовская 12. Измеренные и расчетные температуры, рассчитанный тепловой поток
Table 2. Well Gerasimov no. 12. Experimental and calculated temperatures, estimated heat flow

Приуроченность/ глубина, м Confinedness/ depth, m	Temperatura/Temperature, °C				Тепловой поток, мВт/м ² / динамическая характеристика Deep heat flow, mW/m ² / dynamic characteristic
	Пластовая измеренная Well test temperature	По ОСВ* (R_{vt}^0) By VR* (R_{vt}^0)	Модельная (расчёчная) Model (calculated)	Разница расчётной и измеренной Difference between calcu- lated and experimental	
J _{3nn} /2586	–	109 (0,72)	109	0	54/квазистационарный, начиная с юры до современного 54/quasistationary, from Jurassic to present
J _{1-2tm} /2750	100	–	101	+1	
J _{1-2tm} /2797	–	117 (0,78)	116	-1	
J _{1-2tm} /2821	–	117 (0,78)	117	0	
J _{1-2tm} /2825	103	–	103	0	
J _{1-2tm} /2838	–	116 (0,77)	117	+1	
C _{1kh} /2908	–	170 (1,17)	170	0	224/квазистационарный, начиная с силура до резкого снижения в триасе 224/quasistationary, from Silurian to rapid decline in Triassic

*определения А.Н. Фомина (ИНГТ СО РАН, Новосибирск).

Alexander N. Fomin determinations (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk).

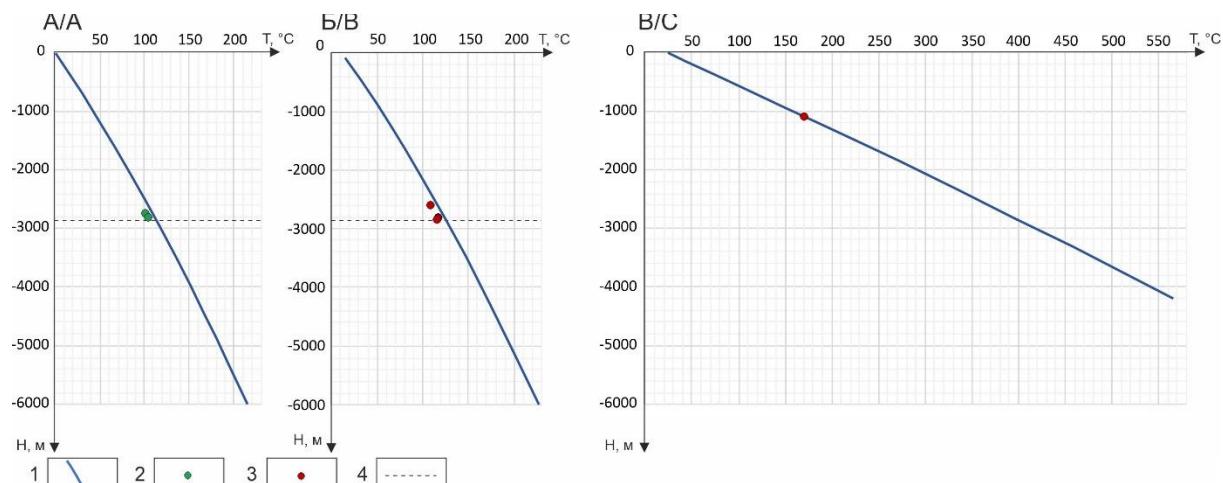


Рис. 3. Скважина Герасимовская 12. Расчетные и измеренные температуры для современного разреза (А), на время максимального прогрева осадочного чехла 24 млн лет назад – конец палеогена (Б), на время 313 млн лет назад – максимальный прогрев палеозойского разреза (В): 1–3 – температуры (1 – расчетные; 2 – измеренные пластовые; 3 – измеренные по ОСВ); 4 – положение подошвы осадочного чехла. 24 млн лет назад – время максимальной мощности юрско-палеогеновых отложений и начала резкого спада климатических температур в конце олигоцена. 313 млн лет назад – время максимальной мощности палеозойского разреза, включая полную мощность еще не размытых каменноугольных отложений

Fig. 3. The well Gerasimov no. 12. Calculated and experimental temperatures in present geological section (A), at the time corresponding to maximum heating of sediment cover in the end of the Paleogene – 24 Ma ago (B), at the time corresponding to maximum heating of the Paleozoic section – 313 Ma ago (C): 1–3 – temperatures (1 – calculated; 2 – measured during well tests; 3 – measured by vitrinite reflectance (VR)); 4 – the bottom of sediment cover. 24 Ma ago – period of maximum burial depth of the Jurassic to Paleogene rocks and dramatically decline beginning of the climate temperatures in the Late Oligocene. 313 Ma ago – period of maximum burial depth of the Paleozoic rocks including the whole thickness of the Carboniferous rocks, which has not been eroded away yet

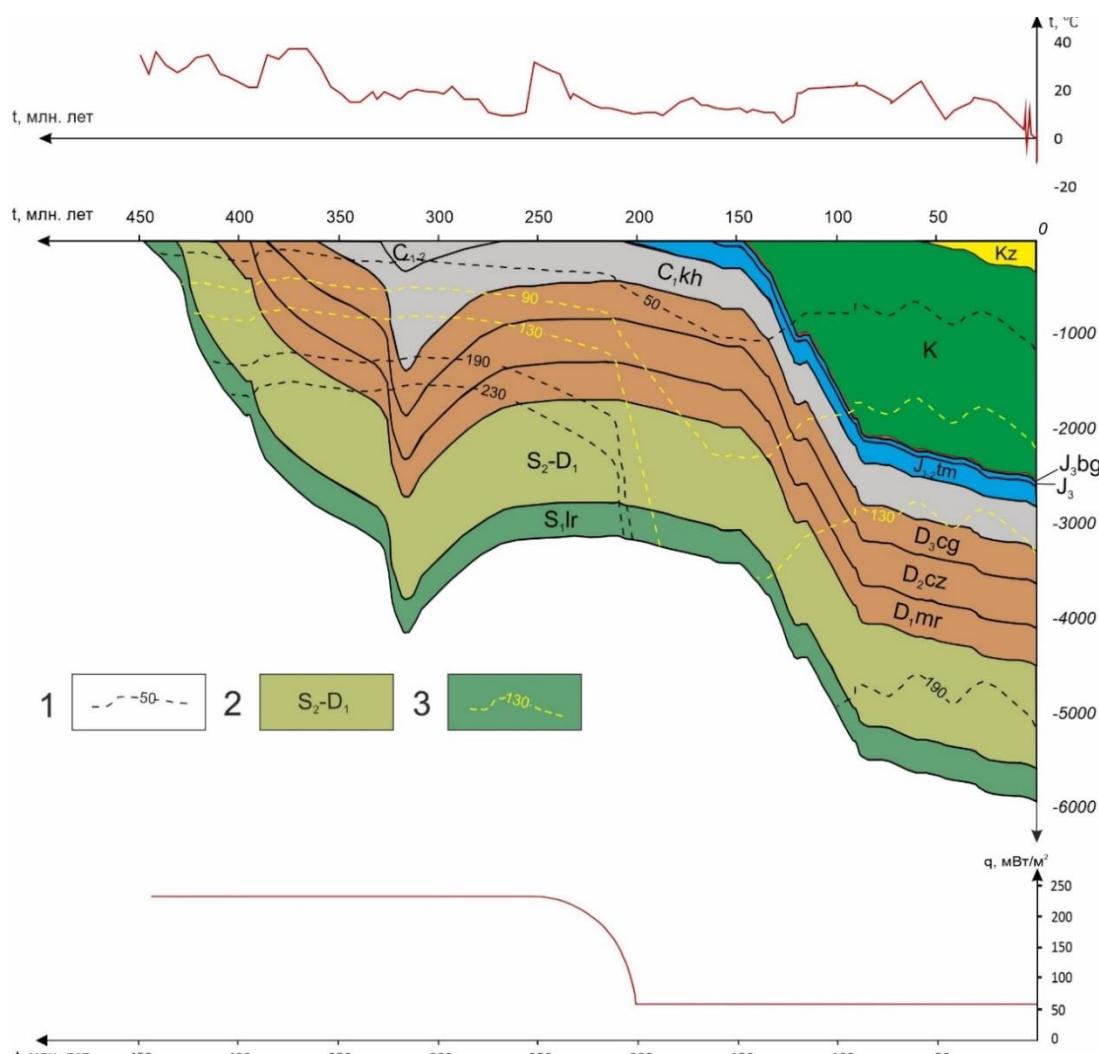


Рис. 4. Разрез скважины Герасимовская 12. Палеоструктурные и палеотемпературные реконструкции: 1 – геоизотерма; 2 – стратиграфический индекс отложений; 3 – граничная изотерма ГФН. В нижней части рисунка демонстрируется изменение глубинного теплового потока, в верхней части – вековой ход климатических температур

Fig. 4. Geological section of the well Gerasimov no. 12. Paleotectonic and paleothermal reconstructions: 1 – isotherm; 2 – stratigraphic index of rocks; 3 – isotherm of oil window border. At the bottom of the picture a curve of deep heat flow density is offered, at the top – a curve of secular changes of climate temperature

Катагенетическая история чузикской свиты (D_{2cz}). Свита вошла в ГЗН 374 млн лет назад на значительный интервал геологического времени – 23 млн лет, в ГЗГ – 351 млн лет назад на продолжительное время – 26 млн лет. Вероятно, что нефтяной потенциал чузикского источника полностью реализован 351 млн лет назад, а газовый потенциал – 325 млн лет назад. С этого времени свита вошла в зону геотемператур, деструктивных для углеводородов. Свита находилась в этой зоне не менее 60 млн лет, т. е. до 324 млн лет назад. Вполне ясно, что углеводороды чузикского источника не могли питать залежи палеозойских горизонтов.

Катагенетическая история чагинской свиты (D_{3cg}). Чагинская свита вошла в ГЗН 336 млн лет назад – на 12 млн лет, в ГЗГ – 325 млн лет назад на 5 млн лет. Вероятно, что нефтяной потенциал чагинского источника реализован 325 млн лет назад, а газовый потенциал – 320 млн лет назад. Начиная с

320 млн лет назад чагинская свита находится в зоне деструктивных геотемператур, т. е. порядка 7 млн лет до начала формирования коллекторов палеозойских горизонтов. Учитывая историю деструктивных геотемператур, маловероятно, что углеводороды чагинского источника могли питать залежи палеозойских горизонтов.

Катагенетическая история кехорегской свиты (C_{1kh}). Кехорегская свита вошла в ГЗН 323 млн лет назад, но ненадолго – на 3 млн лет, в ГЗГ – первый раз 320 млн лет назад на весьма продолжительное время – 19 млн лет, и второй раз 24 млн лет назад еще на 20 млн лет. За свою историю палеозойская кехорегская свита не погружалась в зону деструктивных геотемператур. Если учесть последовательность фаз генерации и эмиграции жидких и газообразных углеводородов, а также временной период формирования палеозойских коллекторов, то можно с большой вероятностью ожидать аккумуляцию кехорегского газа в

резервуарах палеозоя. Такой прогноз подтверждается результатами опробования скважин 7 и 12 (табл. 1): в интервалах палеозойских горизонтов, наряду с притоками нефти, получены притоки газа.

Катагенетическая история тюменской свиты (J_{1-2tm}). Тюменская свита находится в ГЗН с 95 млн лет назад по настоящее время. Свита за свою историю не входила в зону деструктивных геотемператур. Следовательно, тюменская нефть может аккумулироваться в палеозойских резервуарах с 95 млн лет назад и по настоящее время, а геотемпературы резервуаров палеозоя вполне благоприятны для сохранности нефти тюменского источника. Такой предварительный прогноз подтверждается результатами опробования – в интервалах палеозойских горизонтов, как и в пластах тюменской свиты, получены притоки нефти (табл. 1, скважины 8 и 12).

Катагенетическая история баженовской свиты (J_{3bg}). Баженовская свита находится в ГФН уже без малого 92 млн лет. Свита за свою историю не испытывала воздействия деструктивных температур. Баженовская нефть может аккумулироваться в палеозойских резервуарах с 92 млн лет назад и по настоящее время, а температурная история резервуаров палеозоя благоприятна для сохранности нефти баженовского источника. Такой предварительный прогноз подтверждается результатами опробования – в интервалах палеозойских горизонтов получены притоки жидких углеводородов (табл. 1).

Заключение

В результате выполненного для Герасимовского месторождения совместного палеотемпературного моделирования фанерозойских очагов генерации углеводородов мезозойских и палеозойских осадочных бассейнов выявлены и изучены вероятные сингенетические источники залежей УВ в выветрелом и коренном палеозое, а именно: тюменский и баженовский источники нефти и кехорегский источник газа.

Основываясь на данных генетических анализов нефти из резервуаров палеозоя [1, 21, 37], возможность аккумуляции тюменской нефти в палеозое исключается, поскольку палеозойские нефти генерированы сапропелевым ОВ. Поэтому нефти резервуаров палеозоя могут быть, скорее всего, именно баженовскими.

Вместе с тем источником газа резервуаров палеозоя скорее всего является «кехорегский» – породы доманиоидного типа кехорегской свиты. В отличие

от Останинского месторождения, где вклад доюрского источника газа (чагинский источник) в газонефтяные залежи составил всего 2 % [6], доля кехорегского газа Герасимовского месторождения в газонефтяных залежах палеозоя может составлять порядка 20 % (пример – скважина Герасимовская 7).

Подводя итог исследованиям в районе Герасимовского месторождения, на котором вскрыта кровля палеозоя представлена отложениями нижнего карбона, можно заключить, что основным («главным») источником УВ доюрских залежей является юрская «баженовская нефть». Наряду с этим и роль каменноугольного кехорегского источника газа для палеозойских горизонтов весьма значительна.

В заключение следует констатировать, что результаты палеотемпературных исследований разрезов Сельвейкинской площади [3], Останинского месторождения [6], а также настоящие исследования Герасимовского месторождения показывают, что альтернативные концепции «главного источника» палеозойских залежей УВ не являются взаимоисключающими. Представляется, что для палеозойских залежей источником жидких углеводородов (нефть), скорее всего, является верхнеюрская баженовская свита, а источником газообразных углеводородов (газа и газоконденсата) являются палеозойские породы доманиоидного типа.

Во введении были названы две основные концепции межпластиевой вертикальной миграции углеводородов, формирующих залежи не только в палеозое, но и в юре. Первая концепция сводится к восходящей миграции УВ-флюидов, вторая декларирует нисходящую направленность вертикальной межпластиевой миграции углеводородов из юрских свит в доюрский комплекс. В этом контексте результаты наших исследований на Останинской группе месторождений дают возможность отказаться от рассмотрения этих концепций как ортодоксально альтернативных.

Кроме того, мы надеемся, что, несмотря на дискуссионность авторских методологических и методических решений при моделировании и оценке роли очагов генерации УВ в формировании залежей «палеозойской» нефти, полученный результат и его анализ может быть интересен как в аспекте теоретических основ, так и практических следствий для прогнозирования продуктивности палеозойского комплекса Западной Сибири.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paleoizoic-sourced petroleum systems of the Western Siberian Basin – What is the evidence? / E. Ablya, D. Nadezhkin, E. Bordyug, T. Korneva, E. Kodlaeva, R. Mukhutdinov, M.A. Sugden, Van Bergen P.F. // Organic Geochemistry. – 2008. – V. 39. – № 8. – P. 1176–1184.
2. Генезис доюрских залежей нефти Рогожниковской группы месторождений (по результатам изучения вертикальной зональности алканов) / Ю.В. Коржов, В.И. Исаев, М.Я. Кузина, Г.А. Лобова // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 1. – С. 51–56.
3. Галиева М.Ф., Алеева А.О., Исаев В.И. Очаги генерации углеводородов и их аккумуляция в доюрском разрезе Сельвейкинской площади глубокого бурения (Томская область) // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2020. – Т. 15. – № 3. URL: http://www.ngtp.ru/rub/2020/26_2020.html (дата обращения 10.02.2021).
4. Брехунцов А.М., Монастырев Б.В., Нестеров (мл.) И.И. Закономерности размещения залежей нефти и газа Западной Сибири // Геология и геофизика. – 2011. – № 8. – С. 1001–1012.
5. Конторович В.А. Тектоника и нефтегазоносность мезозойско-кайнозойских отложений юго-восточных районов Западной Сибири. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. – 253 с.
6. Палеотемпературное моделирование очагов генерации углеводородов и их роль в формировании залежей «палеозойской» нефти (Останинское месторождение, Томская область) / В.И. Исаев, М.Ф. Галиева, А.О. Алеева, Г.А. Лобова, В.И. Страстенко, А.Н. Фомин // Георесурсы. – 2021. – № 1. – С. 2–15.

7. Мезозойско-кайнозойский климат и неотектонические события как факторы реконструкции термической истории нефтематеринской баженовской свиты арктического региона Западной Сибири (на примере п-ва Ямал) / В.И. Исаев, А.А. Искоркина, Г.А. Лобова, В.И. Старostenко, С.А. Тихоцкий, А.Н. Фомин // Физика Земли. – 2018. – № 2. – С. 124–144.
8. Handhal A.M., Al-Shahwan M.F., Chafeet H.A. Interpretation of hydrocarbon generation, migration and thermal history of Mesopotamian basin Southern Iraq based 1D Petromod software // Iraqi Geological Journal. – 2020. – V. 53. – № 1B. – P. 29–56.
9. Объемная геолого-геотермическая модель осадочного чехла северо-восточной части Баренцевоморского шельфа в связи с освоением ресурсов углеводородов / Д.С. Никитин, Д.А. Иванов, В.А. Журавлев, М.Д. Хугорской // Георесурсы. – 2015. – № 1. – С. 13–19.
10. Филиппов Ю.Ф., Бурштейн Л.М. История генерации нафтидов в Предъенисейском осадочном бассейне // Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика. Геоэкология: Сборник материалов. В 4 т. Т. 1. – Новосибирск: ИНГТ СО РАН, 2017. – С. 166–170.
11. Thermal history of Canadian Williston basin from apatite fission-track thermochronology – implications for petroleum systems and geodynamic history / K.G. Osadetz, B.P. Kohn, S. Feinstein, P.B. O'Sullivan // Tectonophysics. – 2002. – V. 349. – № 1–4. – P. 221–249. URL: [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(02\)00055-0](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(02)00055-0) (дата обращения 10.02.2021).
12. Heat flow evolution, subsidence and erosion in the Rheno-Hercynian orogenic wedge of central Europe / R. Little, C. Büker, M. Hertle, H. Karg, V. Stroetmann-Heinen, O. Oncken // Geological Society Special Publication. – 2000. – V. 179. – P. 231–255. DOI: 10.1144/GSL.SP.2000.179.01.15
13. Reflectance of dispersed vitrinite in Palaeozoic rocks with and without cleavage: Implications for burial and thermal history modeling in the Devonian of Rursee area, northern Rhenish Massif, Germany / R. Little, J.L. Urai, A.K. Uffmann, F. Risvanis // International Journal of Coal Geology. – 2012. – V. 89. – P. 41–50. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.07.006> (дата обращения 10.02.2021).
14. Paleo-heat flow evolution of the Tabei Uplift in Tarim Basin, northwest China / M. Li, T. Wang, J. Chen, F. He, L. Yun, S. Akbar, W. Zhang // Journal of Asian Earth Sciences. – 2010. – V. 37. – № 1. – P. 52–66. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jseas.2009.07.007> (дата обращения 10.02.2021).
15. Terrestrial heat flow and crustal thermal structure in the northern slope of Tazhong uplift in Tarim Basin / Y. Liu, N. Qiu, H. Li, A. Ma, J. Chang, J. Jia // Geothermics. – 2020. – V. 83. – P. 1–14. URL: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2019.101709> (дата обращения 10.02.2021).
16. Палеобассейны – новая концепция моделирования истории геологического развития и нефтегазоносности регионов / А.В. Ступакова, А.А. Пашали, В.В. Волянская, А.А. Суслова, А.П. Завьялова // Георесурсы. – 2019. – Т. 21. – № 2. – С. 4–12.
17. Сурков В.С., Жеро О.Г. Фундамент и развитие платформенного чехла Западно-Сибирской плиты. – М.: Недра, 1981. – 143 с.
18. Стратиграфия нефтегазоносных бассейнов Сибири в 9 кн. Кн. 5: Палеозой Западной Сибири / под ред. А.Э. Конторовича. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 163 с.
19. Исаев Г.Д. Региональные стратиграфические подразделения палеозоя Западно-Сибирской плиты (по данным исследования табуляторомфных кораллов) // Вестник Томского государственного университета. – 2012. – № 355. – С. 161–168.
20. Запивалов Н.П., Исаев Г.Д. Критерии оценки нефтегазоносности палеозойских отложений Западной Сибири // Вестник Томского государственного университета. – 2010. – № 341. – С. 226–232.
21. Фомин А.Н. Катагенез органического вещества и нефтегазоносность мезозойских и палеозойских отложений Западно-Сибирского мегабассейна. – Новосибирск: ИНГТ СО РАН, 2011. – 331 с.
22. Theissen S., Rüpk L.H. Feedbacks of sedimentation on crustal heat flow: New insights from the Voring Basin, Norwegian Sea // Basin Research. – 2010. – V. 22. – P. 976–990. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2117.2009.00437.x> (дата обращения 10.02.2021).
23. Fuchs S., Balling N., Mathiesen A. Deep basin temperature and heat-flow field in Denmark – New insights from borehole analysis and 3D geothermal modelling // Geothermics. – 2020. – V. 83. – P. 1–18. URL: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2019.101722> (дата обращения 10.02.2021).
24. Towards stratigraphic-thermo-mechanical numerical modelling: Integrated analysis of asymmetric extensional basins / A. Balázs, L. Matenco, D. Granjeon, K. Alms, T. François, O. Szatanó // Global and Planetary Change. – 2021. – V. 196. – P. 1–21. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103386> (дата обращения 10.02.2021).
25. Hantschel T., Kauerauf A.I. Fundamentals of basin and petroleum systems modeling. – Heidelberg: Springer, 2009. – 476 p.
26. Heat flow evolution, subsidence and erosion in Upper Silesian Coal Basin, Czech Republic / E. Geršlová, M. Goldbach, M. Geršl, P. Skupien // International Journal of Coal Geology. – 2016. – V. 154–155. – P. 30–42. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.12.007> (дата обращения 10.02.2021).
27. Iskorkina A.A., Isaev V.I., Terre D.A. Assessment of Mesozoic-Kainozoic climate impact on oil-source rock potential (West Siberia) // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 27 (2015) 012023. URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/27/1/012023/pdf> (дата обращения 10.02.2021).
28. Scotese C. A new global temperature curve for the Phanerozoic // GSA Annual Meeting. Abstracts with Programs. – Denver, Colorado, 2016. – V. 48. – № 7. – P. 24–31.
29. Исаев В.И., Волкова Н.А., Ним Т.Г. Решение прямой и обратной задачи геотермии в условиях седиментации // Тихоокеанская геология. – 1995. – № 3. – С. 73–80.
30. Старostenко В.И. Устойчивые численные методы в задачах гравиметрии. – Киев: Наук. Думка, 1978. – 228 с.
31. Исаев В.И. Интерпретация данных высокоточной гравиразведки методами математического программирования // Тихоокеанская геология. – 2013. – Т. 32. – № 2. – С. 29–43.
32. Модель катагенеза органического вещества (на примере баженовской свиты) / Л.М. Бурштейн, Л.В. Жидкова, А.Э. Конторович, В.Н. Меленевский // Геология и геофизика. – 1997. – № 6. – С. 1070–1078.
33. Optical thermal maturity parameters and organic geochemical alteration at low grade diagenesis to anchimetamorphism: a review / C. Hartkopf-Fröder, P. Königshof, R. Little, J. Schwarzbauer // International Journal of Coal Geology. – 2015. – V. 150. – P. 74–119. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2015.06.005> (дата обращения 10.02.2021).
34. Неручев С.Г., Рогозина Е.А., Капченко Л.Н. Главная фаза газообразования – один из этапов катагенетической эволюции сапропелевого рассеянного органического вещества // Геология и геофизика. – 1973. – № 10. – С. 14–16.
35. Gas formation. Formation temperatures of thermogenic and biogenic methane / D.A. Stolper, M. Lawson, C.L. Davis, A.A. Ferreira, E.V. Santos Neto, G.S. Ellis, M.D. Lewan, A.M. Martini, Y. Tang, M. Schoell, A.L. Sessions, J.M. Eiler // Science (New York, N.Y.). – 2014. – V. 344 (6191). – P. 1500–1503. DOI: 10.1126/science.1254509
36. Белоzerosов В.Б., Гарсия Бальса А.С. Перспективы поиска залежей нефти в отложениях девона юго-восточной части Западно-Сибирской плиты // Известия Томского политехнического университета. Инженеринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 6. – С. 128–139.
37. Костырева Е.А. Геохимия и генезис палеозойских нефлей юго-востока Западной Сибири // Геология и геофизика. – 2004. – Т. 45. – № 7. – С. 843–853.

Поступила 24.02.2021 г.

Информация об авторах

Исаев В.И., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Галиева М.Ф., студент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Лобова Г.А., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Крученко Д.С., студент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Осипова Е.Н., кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 553.98

MODELLING OF PHANEROZOIC FOCI OF HYDROCARBON GENERATION TO ASSESS THEIR ROLE IN FORMATION OF THE PALEOZOIC OIL DEPOSITS (SOUTHEASTERN OF WESTERN SIBERIA)

Valery I. Isaev¹,
isaevvi@tpu.ru

Margarita F. Galieva¹,
margaritagalieva@gmail.com

Galina A. Lobova¹,
lobovaga@tpu.ru

Daniil S. Krutenko¹,
dskrutenko@gmail.com

Elizaveta N. Osipova¹,
osipovaen@tpu.ru

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

The relevance. Commercially producible volumes of oil and gas from the Paleozoic play are defined within all territory of Western Siberia. Extensive work to assess the amount of the pre-Jurassic hydrocarbon resources was performed in southeastern. There 13 hydrocarbon deposits were discovered in calcareous, siliceous and clayey, sandy and gravelite rocks. These objects are relegated to hard-to-recover resources, but at the same time are regarded as investment attractive in the reason of location in territories of oil fields with well-developed infrastructure. This study states and solves the issue concerning modelling of the Mesozoic and the Paleozoic catagenic foci of hydrocarbon generation and performs the assessment of their role in formation of the Paleozoic oil deposits.

The main aim of the research is to assess the role of the Phanerozoic foci of hydrocarbon generation in formation of the Paleozoic oil deposits.

Objects. This paper involves setting and solving the issue regarding to paleotectonic and paleotemperature reconstructions of the Paleozoic and the Mesozoic foci of hydrocarbon generation in the section of the Gerasimov oil-gas condensate field, which is located within the Ostanino group of fields in Tomsk region. Reservoirs of the weathered and the inner Paleozoic – Lower Carboniferous Kehoreg suite are occasioned with epigenetic processes in old weathering crust in period of 213–208 Ma ago. Database on the field includes well test temperatures and vitrinite reflectance data both as from the Jurassic, so from the pre-Jurassic sections and also documented information about fluid inflows from the pre-Jurassic play.

Methods. Paleoreconstruction is carried out by paleotemperature modelling method. The applied model does not require making final calibrations with vitrinite reflectance data. Deep heat flow is determined by solving inverse problem of Geothermy using proprietary approach including two steps. The first step involves density estimation of the quasistationary heat flow associated with the beginning of the Jurassic period. The second step intends to determine heat flow value in the Silurian and its dynamics until the Early Jurassic. Depositional and thermal history of the Phanerozoic source rocks (the Paleozoic formations: Larin, Mir, Chuzik, Chagin, Kehoreg; and the Jurassic formations: Tyumen, Bazhenov) is restored by solving direct problems of Geothermy.

Results. Co-generating sources of hydrocarbon deposits in the weathered and the inner Paleozoic were defined and studied as a result of performing coupled paleotemperature modelling of the Phanerozoic foci of hydrocarbon generation in the Mesozoic and the Paleozoic sedimentary basins. Accountancy of succession of generation and oil and gas migration, timeframe of reservoirs formation, oil origin analysis data allows identifying oil from the Paleozoic reservoirs as Bazhenov oil. Domanic rocks of Kehoreg suite are accepted as a gas source for Paleozoic reservoirs.

The conclusion. Paleotemperature study of the Gerasimov field section and modelling within the Selveikin area of deep drilling and the Ostanino field performed earlier show that two alternative concepts of the main source for the Paleozoic hydrocarbon deposits are not mutually exclusive. It seems that for the Paleozoic deposits an oil source rock, more likely, is the Upper Jurassic Bazhenov formation and a gas source rock (for generating gas and condensate) is the Paleozoic domanic rocks.

Key words:

Paleozoic oil and gas play, Phanerozoic hydrocarbon sources, paleotemperature modelling of foci of hydrocarbon generation, co-generating sources of the Paleozoic oil, the Ostanino field group in Tomsk region.

REFERENCES

1. Ablya E., Nadezhkin D., Bordyug E., Korneva T., Kodlaeva E., Mukhutdinov R., Sugden M.A., P.F. van Bergen. Paleozoic-sourced petroleum systems of the Western Siberian Basin – What is the evidence? *Organic Geochemistry*, 2008, vol. 39, no. 8, pp. 1176–1184.
2. Korzhov Yu.V., Isaev V.I., Kuzina M.Ya., Lobova G.A. Genesis of the pre-Jurassic oil deposits of the Rogozhnikovo group of fields (based on results of vertical alkanes zoning studying). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 323, no. 1, pp. 51–56. In Rus.
3. Galieva M.F., Aleeva A.O., Isaev V.I. Hydrocarbons in pre-Jurassic section within Selveikinskaya area of deep drilling: foci of generation and accumulation (Tomsk Region). *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya i Praktika*, 2020, vol. 15, no. 3. In Rus. Available at: http://www.ngtp.ru/rub/2020/ 26_2020.html (accessed 10 February 2021).

4. Brekhuntsov A.M., Monastyrev B.V., Nesterov I.I. Distribution patterns of oil and gas accumulations in West Siberia. *Russian Geology and Geophysics*, 2011, vol. 52, no. 8, pp. 781–791. In Rus.
5. Kontorovich V.A. *Tektonika i neftegazonosnost mezozoysko-kaynozoyskikh otlozheniy yugo-vostochnykh rayonov Zapadnoy Sibiri* [Tectonics and oil and gas potential of the Mesozoic and Cenozoic rocks in the south-eastern part of Western Siberia]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2002. 253 p.
6. Isaev V.I., Galieva M.F., Aleeva A.O., Lobova G.A., Starostenko V.I., Fomin A.N. Paleotemperature modelling: hydrocarbon facies of generation and their role in formation of the Paleozoic oil deposits (a study of the Ostanino field, Tomsk Region). *Georesources*, 2021, no. 1, pp. 2–15. In Rus.
7. Isaev V.I., Iskorkina A.A., Lobova G.A., Starostenko V.I., Tikhotskii S.A., Fomin A.N. Mesozoic-Cenozoic Climate and Neotectonic Events as Factors in Reconstructing the Thermal History of the Source-Rock Bazhenov Formation, Arctic Region, West Siberia, by the Example of the Yamal Peninsula. *Izvestiya. Physics of the Solid Earth*, 2018, vol. 54, no. 2, pp. 310–329. In Rus.
8. Handhal A.M., Al-Shahwan M.F., Chafeet H.A. Interpretation of hydrocarbon generation, migration and thermal history of Mesopotamian basin Southern Iraq based 1D Petromod software. *Iraqi Geological Journal*, 2020, vol. 53, no. 1B, pp. 29–56.
9. Nikitin D.S., Ivanov D.A., Zhuravlev V.A., Khutorskoy M.D. Three-dimensional geological and geothermal model of sedimentary cover in the north-eastern part of the Barents sea shelf in connection with the development of hydrocarbon resources. *Georesources*, 2015, no. 1, pp. 13–19. In Rus.
10. Filippov Yu.F., Burshteyn L.M. History of oil and gas generation of the Pre-Yenisey sedimentary basin. *Nedropolzovanie. Gornoe delo. Napravleniya i tekhnologii poiska, razvedki i razrabotki mestorozhdeniy poleznykh iskopаемых. Ekonomika. Geoekologiya* [Subsurface resources management. Mining engineering. Directions and technologies of prospection, exploration and development of mineral deposits. Economics. Geoecology]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2017. Vol. 1, pp. 166–170. In Rus.
11. Osadetz K.G., Kohn B.P., Feinstein S., O'Sullivan P.B. Thermal history of Canadian Williston basin from apatite fission-track thermochronology – implications for petroleum systems and geo-dynamic history. *Tectonophysics*, 2002, vol. 349, no. 1–4, pp. 221–249. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(02\)00055-0](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(02)00055-0) (accessed 10 February 2021).
12. Littke R., Büker C., Hertle M., Karg H., Streetmann-Heinen V., Oncken O. Heat flow evolution, subsidence and erosion in the Rheno-Hercynian orogenic wedge of central Europe. *Geological Society Special Publication*, 2000, vol. 179, pp. 231–255. DOI: 10.1144/GSL.SP.2000.179.01.15
13. Littke R., Urai J.L., Uffmann A.K., Risvanis F. Reflectance of dispersed vitrinite in Palaeozoic rocks with and without cleavage: Implications for burial and thermal history modeling in the Devonian of Rursee area, northern Rhenish Massif, Germany. *International Journal of Coal Geology*, 2012, vol. 89, pp. 41–50. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.07.006> (accessed 10 February 2021).
14. Li M., Wang T., Chen J., He F., Yun L., Akbar S., Zhang W. Paleo-heat flow evolution of the Tabei Uplift in Tarim Basin, northwest China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2010, vol. 37, no. 1, pp. 52–66. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jseas.2009.07.007> (accessed 10 February 2021).
15. Liu Y., Qiu N., Li H., Ma A., Chang J., Jia J. Terrestrial heat flow and crustal thermal structure in the northern slope of Tazhong uplift in Tarim Basin. *Geothermics*, 2020, vol. 83, pp. 1–14. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2019.101709> (accessed 10 February 2021).
16. Stoupakova A.V., Pashali A.A., Volyanskaya V.V., Suslova A.A., Zavyalova A.P. Paleobasins – a new concept of modeling the history of geological development and oil and gas bearing of regions. *Georesources*, 2019, vol. 21, no. 2, pp. 4–12. In Rus.
17. Surkov V.S., Zhero O.G. *Fundament i razvitiye platformennogo chekhla Zapadno-Sibirskoy plity* [The basement and platform development of Western Siberian Plate]. Moscow, Nedra Publ., 1981. 143 p.
18. *Stratigrafiya neftegazonosnykh basseynov Sibiri* [Stratigraphy of oil and gas basins of Siberia]. Vol. 5. Paleozoy Zapadnoy Sibiri [The Paleozoic of Western Siberia]. Ed. by A.E. Kontorovich. Novosibirsk, SB RAS Publ. house, 2001. 163 p.
19. Isaev G.D. Regional stratigraphic subdivisions of the Paleozoic of the West-Siberian plate. *Tomsk State University Journal*, 2012, no. 355, pp. 161–168. In Rus.
20. Zapivalov N.P., Isaev G.D. Criteria of estimation of oil-and-gas-bearing Palaeozoic deposits of Western Siberia. *Tomsk State University Journal*, 2010, no. 341, pp. 226–232. In Rus.
21. Fomin A.N. *Katagenez organicheskogo veshchestva i neftegazonosnost mezozoyskikh i paleozoyskikh otlozheniy Zapadno-Sibirskogo megabasseyna* [Catagenesis of organic matter and oil-and-gas of the Mesozoic and Paleozoic deposits of the Western Siberian megabasin]. Novosibirsk, Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the SB RAS Publ. house, 2011. 331 p.
22. Theissen S., Rüpké L.H. Feedbacks of sedimentation on crustal heat flow: new insights from the Voring Basin, Norwegian Sea. *Basin Research*, 2010, vol. 22, pp. 976–990. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2117.2009.00437.x> (accessed 10 February 2021).
23. Fuchs S., Balling N., Mathiesen A. Deep basin temperature and heat-flow field in Denmark – New insights from borehole analysis and 3D geothermal modelling. *Geothermics*, 2020, vol. 83, pp. 1–18. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2019.101722> (accessed 10 February 2021).
24. Baláz A., Maťenco L., Granjeon D., Alms K., François T., Sztanó O. Towards stratigraphic-thermo-mechanical numerical modelling: integrated analysis of asymmetric extensional basins. *Global and Planetary Change*, 2021, vol. 196, pp. 1–21. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103386> (accessed 10 February 2021).
25. Hantschel T., Kauerup A.I. *Fundamentals of basin and petroleum systems modeling*. Heidelberg, Springer, 2009. 476 p.
26. Geršlová E., Goldbach M., Geršl M., Skupien P. Heat flow evolution, subsidence and erosion in Upper Silesian Coal Basin, Czech Republic. *International Journal of Coal Geology*, 2016, vol. 154–155, pp. 30–42. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.12.007>
27. Iskorkina A.A., Isaev V.I., Terre D.A. Assessment of Mesozoic-Kainozoic climate impact on oil-source rock potential (West Siberia). *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 27, 2015, 012023. Available at: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/27/1/012023/pdf> (accessed 10 February 2021).
28. Scotese C. A new global temperature curve for the Phanerozoic. *GSA Annual Meeting. Abstracts with Programs*. Denver, Colorado, 2016. Vol. 48, no. 7, pp. 24–31.
29. Isaev V.I., Volkova N.A., Nim T.V. Solution of direct and inverse sedimentation heat-flow problems. *Geology of the Pacific Ocean*, 1996, vol. 12, no. 3, pp. 523–536. In Rus.
30. Starostenko V.I. *Ustoychivye chislennye metody v zadachakh gravimetrii* [Sustainable numerical methods in Gravimetry issues]. Kiev, Nauk. Dumka Publ., 1978. 228 p.
31. Isaev V.I. Interpretation of high-accuracy gravity exploration data by mathematical programming. *Russian Journal of Pacific Geology*, 2013, vol. 7, no. 2, pp. 92–106. In Rus.
32. Burshteyn L.M., Zhidkova L.V., Kontorovich A.E., Melenevskii V.N. Model of catagenesis of organic matter (by using the example of the Bazhenovka Formation). *Russian Geology and Geophysics*, 1997, vol. 38, no. 6, pp. 1107–1115.
33. Hartkopf-Fröder C., Königshof P., Littke R., Schwarzbauer J. Optical thermal maturity parameters and organic geochemical alteration at low grade diagenesis to anchimetamorphism: a review. *International Journal of Coal Geology*, 2015, vol. 150, pp. 74–119. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2015.06.005> (accessed 10 February 2021).
34. Neruchev S.G., Rogozina E.A., Kapchenko L.N. Glavnaya faza gazoobrazovaniya – odin iz etapov katageneticheskoy evolutsii sapropelevogo rasseyannogo organiceskogo veshchestva [Main phase of petroleum generation as a stage of catagenetic evolution of dispersed sapropelic vegetable organic matter]. *Geologiya i Geofizika*, 1973, no. 10, pp. 14–17.
35. Stolper D.A., Lawson M., Davis C.L., Ferreira A.A., Santos Neto E.V., Ellis G.S., Lewan M.D., Martini A.M., Tang Y., Schoell M., Sessions A.L., Eiler J.M. Gas formation. Formation temperatures of thermogenic and biogenic methane. *Science (New York, N.Y.)*,

- 2014, vol. 344 (6191), pp. 1500–1503. DOI: 10.1126/science.1254509
36. Belozerov V.B., Garcia A.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. In Rus.
37. Kostyreva E.A. Geochemistry and genesis of Paleozoic oils in southeastern West Siberia. *Russian Geology and Geophysics*, 2004, no. 7, pp. 794–804. In Rus.

Received 24 February 2021.

Information about the authors

Valery I. Isaev, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Margarita F. Galieva, student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Galina A. Lobova, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Daniil S. Krutenko, student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Elizaveta N. Osipova, Cand. Sc., senior lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 543.51:543.53:553.96

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К КОЛИЧЕСТВЕННОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЯХ И УГЛИСТЫХ ПОРОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ИСП-МС И ИНАА

Зарубина Наталья Владимировна¹,
zarubina@fegi.ru

Блохин Максим Геннадьевич¹,
blokhin@fegi.ru

Остапенко Дмитрий Сергеевич¹,
ihsunday888@gmail.com

Чекрыжов Игорь Юрьевич¹,
chekr2004@mail.ru

Арбузов Сергей Иванович²,
siarbuzov@mail.ru

Судыко Александр Федорович²,
sudykoAF@yandex.ru

¹ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность исследования обусловлена значительным интересом ученых, работающих в области угольной геологии, и специалистов химико-аналитических лабораторий, практикующих элементный количественный анализ объектов окружающей среды, к проблематике высокоточного определения низких содержаний химических элементов в углях и угольных материалах для последующего применения полученных данных при решении научных и различных технологических задач.

Цель: рассмотреть и обобщить наиболее часто используемые методические подходы к определению химических элементов в широком диапазоне их содержаний в углях (угольных материалах), а также оценить правильность и точность результатов метода ИСП-МС после открытого кислотного разложения проб и их сплавления с метаборатом лития, сопоставлением получаемых данных с результатами метода ИНАА и статистической обработкой данных.

Объекты: угли, углистые алевролиты и углефицированная древесина месторождения германия Спецугли, расположенного на юго-западной окраине Ханкайского массива в восточной части Павловской угленосной впадины, Приморский край.

Методы: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), применённая после перевода исследуемых образцов в растворенную форму, и неразрушающий метод количественного инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА). Для обработки полученных результатов были использованы методы математической статистики.

Результаты. Получены результаты ИСП-МС анализа трех стандартных образцов утвержденного типа (СО) состава золы уноса угля КАТЭКа ГСО 9237-2008 (ЗУК-2), золы бурого угля Азейского месторождения ГСО 7177-95 (ЗУА-1) и битуминозного угля CLB-1 Геологической службы США, представленные в виде данных об их микроэлементном составе в сравнении с аттестованными и рекомендованными значениями. Результаты определения части элементов, приведенные нами, дополняют представленные в паспорте данные по этим СО. Проведено сопоставление ИСП-МС результатов анализа для проб углей и углистых пород после различных способов химической пробоподготовки: методики открытого кислотного разложения и сплавления с метаборатом лития. Изучено поведение отдельных элементов во время этих процессов. Выполнено сравнение полученных данных по ИСП-МС и ИНАА методам. Все результаты обработаны метрологически, и показано их допустимое расхождение.

Ключевые слова:

Масс-спектрометрия с индуктивно связанный плазмой, инструментальный нейтронно-активационный анализ, стандартные образцы, химическая пробоподготовка, уголь, углистые породы, Спецугли, Павловская угленосная впадина.

Введение

По многочисленным исследованиям угли содержат большое количество химических элементов-примесей, в том числе ценных и токсичных [1, 2 и др.], что делает сами угли и продукты их переработки потенциальным источником нетрадиционного сырья для извлечения ценных компонентов [3, 4 и др.]. В тоже время в процессе сжигания (включая природные

пожары) углей токсичные элементы могут попадать в окружающую среду, оказывая негативный эффект на ее экологическое состояние [5, 6 и др.]. Неорганические примеси в угле, отражающие его качественный состав, влияют на состояние технологического оборудования, задействованного в процессе переработки угля. Поэтому их содержание нормируется и должно контролироваться [7]. Изучение содержаний микро-

элементов в углях важно в научном плане для геохимических исследований [8, 9 и др.]. Все это указывает на необходимость применения новых, усовершенствования и оценки существующих аналитических подходов к определению элементного состава углей и угольного сырья.

Угли по-прежнему считаются сложным объектом для анализа содержаний в них химических элементов. Это связано с трудностью выполнения пробоподготовки, спецификой угольной пробы и физико-химическими свойствами определяемых элементов. В настоящее время опубликовано большое количество работ, посвященных определению микроэлементного состава углей и продуктов их переработки [10, 11 и др.] с использованием различных аналитических методов. Данные методы можно подразделить на разрушающие, такие как плазменная спектрометрия (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС)), атомно-абсорбционная спектрометрия (AAC), и некоторые другие, неразрушающие (например, метод инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА), рентгеновские методы анализа, электронную микроскопию). Все эти методы имеют свои преимущества и недостатки в проведении анализа. Матричные эффекты, наложения на аналитические сигналы определяемых элементов, присущие многим методам, могут увеличивать пределы обнаружения, а сложности, связанные с неоднородностью образца и, как следствие, представительностью пробы, в результате использования маленьких навесок для анализа (часто встречается при использовании неразрушающих методов) могут повлиять на точность получаемых результатов.

При проведении анализа с использованием методов ИСП-МС, ИСП-АЭС и AAC в классическом варианте пробы подвергают предварительному разложению и переводу определяемых компонентов в раствор. Данная процедура может быть сопряжена с рядом ограничений, которые отражаются на выборе способа пробоподготовки образцов к анализу. В результате нужно достичь следующих требований:

- количественного перехода элементов с различными химическими свойствами в растворенную форму;
- стабильности раствора во времени;
- предельно возможного уменьшения в растворе концентрации матричных элементов, оказывающих мешающее влияние на аналиты;
- недопущения загрязнения пробы анализируемыми химическими элементами на стадии пробоподготовки.

Для устранения этих сложностей в некоторых работах описываются приемы, когда при использовании разрушающих методов пробы не подвергаются предварительному химическому разложению. В частности, в методе электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТ-ААС) в графитовую кювету вносят порошкообразную пробу [12], электротермическое испарение твердой пробы применяют и в методе

ИСП-МС [13]. А применение лазерной абляции образца в данном методе является широко известным подходом [14, 15 и др.].

Следует подчеркнуть, что проблема корректного, с требуемой точностью определения элементов-примесей в металлоносных углях и продуктах их сжигания по-прежнему может возникать при анализе таких объектов. Многое в данном случае будет зависеть от технического оснащения лаборатории.

Тем не менее, как показывает практика, в случае валового анализа применение именно методов ИСП-МС и ИСП-АЭС в микроэлементном анализе углей и продуктов их переработки, сопровождающееся предварительным химическим разложением проб, дает возможность определить максимальное количество химических элементов одновременно из одной пробы, с наиболее низкими пределами обнаружения и высокими метрологическими показателями получаемых результатов.

Метод ИНАА – мощный инструмент для определения элементного состава геологических образцов, в том числе и в углеродсодержащих со сложной матрицей. Его преимуществом является неразрушающий характер анализа, не требующий специальной пробоподготовки. Опубликован ряд работ, в которых методом ИНАА определены содержания микроэлементов в угольных объектах [16, 17 и др.]. Основной недостаток ИНАА – ограниченный спектр анализируемых элементов-примесей.

Имеется ряд опубликованных методических исследований по определению содержаний широкого спектра микроэлементов при изучении угольных материалов методом ИСП-МС [18, 19 и др.].

Для получения информации о химическом составе веществ методами плазменной спектрометрии, ввод исследуемых проб в ИСП в растворенной форме встречается наиболее часто в связи с такими преимуществами, как однородность поступающей пробы и удовлетворительная повторяемость результатов анализа. Поэтому определяющим фактором получения корректных результатов в данном случае является пробоподготовка. Обычно процедуры разложения угля включают сухое озоление [20], мокре микроволновое озоление в закрытых сосудах [21], пирогидролиз [22, 23] и методы сжигания [24–26]. Могут использоваться и процедуры кислотной экстракции [27, 28].

Различные методы, предложенные Американским обществом по испытанию материалов (ASTM), рекомендуют стадию сухого озоления, за которой следует разложение золы смесью царской водки и дальнейшее растворение в азотной или фтористоводородной кислотах или, в некоторых случаях, сплавление образцов и растворение азотной кислотой или растворение в смеси соляно-плавиковой и борной кислот [29–31]. Российский ГОСТ Р 54237-2010 [32] (аналог ASTM D 6349-13 [30]) также регламентирует элементный анализ углей и продуктов их переработки, который выполняют либо после озоления образцов при 450–550 °C и последующего разложения с бора-

тами лития, либо после разложения исходных проб с использованием минеральных кислот [18]. Однако при минерализации озолением в муфельной печи исключено корректное определение содержаний германия, селена, теллура, мышьяка, сурьмы, кадмия, образующиеся соединения которых летучи при таком способе подготовки проб. Наиболее привлекательным может быть способ кислотного разложения, при котором возможно определение большего числа элементов. Но и этот подход не лишен определенных трудностей.

В зависимости от минерального состава анализируемых образцов кислотное разложение проводят в закрытых или открытых системах. Такие, например, минералы, как кианит, циркон, топаз, силлиманит, могут быть разложены только в закрытых системах, т. е. в автоклавах с резисторным или микроволновым нагревом [33, 34], обеспечивающих интенсификацию процесса пробоподготовки образцов и исключение потери летучих соединений аналита. Но при использовании фтористоводородной кислоты HF, обязательного реагента для разрушения силикатной составляющей, необходимо удаление фторид-ионов, в противном случае будут занижены результаты определения редкоземельных элементов из-за образований нерастворимых соединений и соосаждения с фторидными смешанными солями кальция, магния, алюминия, натрия [35].

В случае использования закрытых систем для связывания фторид-ионов возможно применения борной кислоты H_3BO_3 [36]. Однако при этом увеличивается солевой фон и для последующего ИСП-МС измерения необходимо значительное разбавление анализируемых растворов, что может привести к снижению концентрации некоторых следовых элементов до уровней, находящихся ниже инструментального предела обнаружения. При применении открытых систем разложения для удаления избытка SiF_4 и HF используют несколько последовательных упариваний анализа с минеральной кислотой, что дает возможность полностью избавиться от фторид-ионов и растворить смешанные фторсодержащие соли [37, 38]. В этом случае устранение из образца силикатной составляющей уменьшает нагрузку матричных компонентов на ИСП прибор и определяет наиболее низкие пределы обнаружения следовых элементов.

Методы сжигания, в качестве альтернативы, считаются подходящими для разложения угля из-за относительно малого расхода реагентов и высокой эффективности разложения проб [39]. Однако при использовании колб с током кислорода в качестве систем сжигания навеска образца обычно ограничивается примерно 0,15 г [24]. Методы, основанные на реакциях горения с кислородом, имеют преимущество превращения органических материалов в соответствующие продукты горения с использованием только этого газа, что сводит к минимуму риск загрязнения [39, 40]. В качестве примера применения подобной методики В. Ген и соавторы [24] использовали метод сжигания в кислородной колбе для разложения угля и дальнейшего определения содержания серы и ртути с помощью ИСП-АЭС. Для абсорбции ртути использовался раствор $KMnO_4$, максимальная навеска

образца, которая могла быть разложена по данной схеме, составляла 0,11 г. В. Диас и М. Сатте [41] использовали бомбу сгорания для разложения угля и других проб окружающей среды для последующего анализа с помощью ЭТ-ААС. Предлагаемая процедура занимала много времени, кроме того одновременно нельзя было подвергать пробоподготовке несколько образцов.

Следует выделить ряд работ, в которых представлены методические исследования с использованием микроволнового (МВ) разложения и ИСП-МС определений.

Мокрое МВ разложение широко применяется для процедуры пробоподготовки ввиду его высокой эффективности по отношению к большинству образцов различного состава, относительно низкого расхода реагентов и снижения рисков потерь и загрязнения по сравнению с обычными процедурами разложения [42]. Однако даже при использовании концентрированных кислот, высокой температуры и давления сообщалось о неполном вскрытии угля [43]. С другой стороны, одна из возможных проблем при МВ разложении – это максимальная навеска образца, обычно не превышающая 0,2 г, что затрудняет получение низких пределов обнаружения и воспроизводимых результатов [20, 43].

В публикации [15] предложено четыре варианта пробоподготовки: МВ разложение углей с использованием смеси HNO_3 и H_2O_2 ; HNO_3 и H_2O_2 с добавлением HF; царской водки; царской водки с добавлением HF. Авторы пришли к выводу, что наиболее подходящим способом кислотного микроволнового вскрытия является вариант применения смеси HNO_3 и H_2O_2 с добавлением HF. Для оценки точности был проанализирован стандартный образец (CO) состава угля битуминозного SRM1635. Получены результаты с удовлетворительной точностью по 22 из 25 аттестованным для стандарта элементам. Также были проведены исследования по разложению образцов угля методом сплавления с метаборатом лития $LiBO_2$. Сплавление дает максимальную полноту перехода в раствор таких элементов, как Si, Cr, Y, Zr, Hf и W, однако при этом наблюдались потери S, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Te, Sn, I, Re, Pb, Hg Tl и Bi. Измерение концентрации 70 элементов выполнено в сочетании ИСП-АЭС и ИСП-МС высокого разрешения.

В исследовании [44] представлена экспрессная методика подготовки образцов угля к анализу методом ИСП-МС с применением МВ разложения и использованием смеси HNO_3 - H_2O_2 . Было выполнено ИСП-МС определение As, Ba, Co, Cs, Cu, Ga, Ge, Mn, Ni, V, Pb, Sr, Zn, Zr и U. Отмечено, что при использовании предложенной методики разложения результаты определения Ti и Hf были занижены. Для остальных элементов были получены удовлетворительные результаты. Предел обнаружения элементов составил 0,001–0,57 мкг/г (кроме Ti, для него – 4 мкг/г). Относительное стандартное отклонение не превышало 3,5 %. Для контроля точности результатов определения были использованы стандартные образцы угля SRM 18, 19, 20.

В работе [45] для определения урана в угольной золе уноса было также предложено использовать ИСП-МС метод в сочетании с МВ разложением. Перевод образца в аналитическую форму осуществлялся следующим образом: навеска обрабатывалась в МВ печи смесью HNO_3 , HF и HClO_4 . Заявленный предел обнаружения – 0,05 мкг/г, воспроизводимость результатов от 95 до 104 %, а относительное стандартное отклонение для шести результатов составило 3,2 %.

Процедура МВ разложения проб углей была за действована при определении распределения микроэлементов в углях с помощью последовательного химического выщелачивания (кислотной экстракции) [28]. Данная методика предполагала поэтапное воздействие химических реагентов на навеску угольного материала с целью установления привязки того или иного химического элемента к определенной органической/неорганической фазе угля. МВ воздействие на пробу было использовано в данном эксперименте для разложения органической и силикатной составляющих пробы. Растворы после выщелачивания анализировались при помощи ИСП-МС и ИСП-АЭС методов.

Использование закрытых МВ систем дает несколько преимуществ, включая удержание «летучих» элементов, меньшие временные затраты на пробоподготовку. Но имеются и определенные трудности, поскольку органическая матрица не может быть разложена полностью с помощью реагентов, обычно применяемых в МВ системах. Для полного разложения необходимо предварительно выполнять дополнительные процедуры, например, окислительный пиролиз. Такой подход к разложению, основанный на окислительном пиролизе и МВ разложении для количественного определения как основных, так и ультрамальных по содержанию элементов методами плазменной спектрометрии, был предложен в [46]. Образцы угля были первоначально подвергнуты пиролизу при нагревании до ~500 °C в потоке кислорода. Затем остаток был обработан в МВ системе с помощью смеси 20 % HNO_3 +5 % HF +5 % H_2O_2 . Таким образом, время на пробоподготовку увеличивается, она усложняется, и появляется необходимость использования дополнительной установки для пиролиза.

В литературе приводится еще один комплексный подход с процедурой МВ разложения и предварительного термического воздействия на пробу. Возможность МВ сжигания и его преимущества по сравнению с традиционными методами сжигания были продемонстрированы для полного разложения органических образцов в закрытых сосудах [47, 48]. Этот метод сочетает в себе черты классических методов сжигания с особенностями систем МВ разложения. Методика включает сжигание образцов в закрытых кварцевых сосудах под давлением кислорода и дожигание под воздействием МВ излучения. Дополнительная стадия дефлегмации обеспечивала надежное растворение оставшихся неорганических соединений и позволяла количественно извлекать аналиты [49, 50 и др.]. В данном случае лучше избегать использования концентрированных кислот, и для большинства аналитов можно использовать их в разбавленном ви-

де. Эту процедуру можно считать безопасной, поскольку она выполняется в специальной МВ печи и обеспечивает относительно высокую пропускную способность. Кроме того, остаточное содержание углерода получалось чрезвычайно низким, что позволяло избежать дополнительных помех в методах измерения. Эта методика показала возможность ее применения для разложения угля и дальнейшего определения галогенов с использованием карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в качестве абсорбирующего раствора с хорошими результатами [25]. Возможности ее использования при анализе угля для определения металлов и металлоидов была продемонстрирована в работе [51]. Была предложена методика МВ сжигания для разложения угля и последующего определения As, Cd, Hg и Pb. Были исследованы рабочие параметры, такие как вид абсорбирующего раствора и использование дополнительной стадии дефлегмации. Точность оценивалась с использованием сертифицированных СО и приемов по оценке воспроизводимости получаемых результатов для аналитов. Предложенная методика применялась для разложения проб угля с различной зольностью. As, Cd и Pb определяли с помощью ИСП-МС, а Hg – с помощью ИСП-МС с «холодным паром». Для сравнения результатов измерения были выполнены с помощью ИСП-АЭС, в том числе и в варианте «холодного пара» для определения Hg. На наш взгляд, данная методика, несмотря на все ее преимущества, все же может иметь ограниченное применение в аналитической практике из-за некоторой «громоздкости» ее аппаратного оформления. В этой связи мы считаем рациональным использование аналитической схемы пробоподготовки способом открытого кислотного разложения смесью HNO_3 , HClO_4 и HF для образцов углей с зольностью менее 30 % и сплавления золы угля с LiBO_2 в случае зольности более 30 %. Такой подход подробно описан в работе Г.А. Олейниковой с соавторами [18].

Ранее нами была использована методика ИСП-МС определения рения после открытого кислотного разложения углеродсодержащих, органоминеральных и органогенных геологических образцов [52, 53]. Для выполнения анализа углей методика была оптимизирована [54]: обработку концентрированными кислотами-окислителями HNO_3 и HClO_4 проводили трижды до полного разрушения органического вещества.

Материалы и методы

В настоящей работе были проанализированы более 40 проб углей, углистых алевролитов и углефицированной древесины месторождения германия Спецугли, расположенного на юго-западной окраине Ханкайского массива в восточной части Павловской угленосной впадины, Приморский край. Результаты сравнительного анализа методами ИСП-МС с различными способами пробоподготовки и сопоставление данных ИСП-МС и ИНАА определения показаны на примере двух проб: пробы СУ-18-18 (зольность 5,3 %), относящейся к углю, и углистому алевролиту СУ-7-18 (зольность 65,0 %). Особенности геологического строения и металлоносности месторождения

германия Спецугли достаточно детально описаны во многих работах [55, 56 и др]. Угленосные отложения на месторождении представлены серыми и коричневато-серыми слаболитифицированными аргиллитами, алевролитами и песчаниками с линзами и горизонтами галечников и включениями углефицированной древесины. Повышенные содержания Ge относятся к местному возвышению гранитного фундамента с примыкающими и перекрывающими его четырьмя рудоносными угольными пластами (I, II нижний, III верхний, III нижний) павловской свиты эоцен-олигоценового возраста с общей мощностью угленосных отложений до 100 м. Угли месторождения относятся к бурым, подгруппы 2БВ, среднезольные (16–18 %), малосернистые (0,4–0,5 %), с теплотой сгорания «рабочего» топлива 12,0–12,5 МДж/кг. Углистые алевролиты отличаются повышенным содержанием минерального вещества и соответственно высокой зольностью. Углефицированная древесина (угольные включения) представлена остатками стволов и веток в междуугольных слаболитифицированных песчаниках, часто аномально обогащена широким спектром редких элементов.

Анализ проб методом ИСП-МС выполнялся в ЦКП «Приморский центр локального элементного и изотопного анализа» Дальневосточного геологического института ДВО РАН, г. Владивосток.

Для пробоподготовки исследуемых образцов углей способом открытого кислотного разложения и последующего измерения концентрации элементов методом ИСП-МС была выбрана аналитическая схема с использованием азотной, хлорной и фтористоводородной кислот. При таком разложении происходит разрушение органической матрицы и силикатной составляющей и выделение Si в виде летучего фторида кремния SiF_4 , что приводит к его фактическому удалению из пробы.

Химическая пробоподготовка. Навески проб массой 0,05 г помещали в тефлоновые бюксы, добавляли 2 см³ HNO_3 , 1 см³ HClO_4 и давали выстояться 12 часов при комнатной температуре. Затем содержимое бюксов упаривали при температуре 140–150 °C до влажных солей. Эту процедуру выполняли дважды. К оставшейся части вещества приливали 2 см³ HNO_3 , 0,5 см³ HClO_4 и 2 см³ HF («suprapur», Merck), упаривали до состояния влажных солей. Для удаления избытка HF и разрушения образовавшихся в ходе разложения пробы фторсодержащих солей выполняли двукратное упаривание аналита с азотной кислотой (1:1). После этого в бюксы вносили по 10 см³ 10 % HNO_3 , нагревали до перехода солей в растворенную форму. Полученные растворы переносили в полипропиленовые мерные колбы объемом 50 см³ и доводили их до метки с добавлением следов HF для устранения возможности полимеризации и гидролиза высокозарядных ионов элементов Zr, Nb, Hf, Ta, а также Mo и W. Перед ИСП-МС анализом растворы проб разбавляли таким образом, чтобы конечный фактор разбавления составил 2500.

Для выполнения ИСП-МС анализа золы углей пробы угольных материалов предварительно озоляли при температуре 550±10 °C. Навески массой 0,05 г золы угля сплавляли в платиновых тиглях с метаборатом лития в пропорции 1:3 при температуре 1050 °C в течение 15 минут. Методика подготовки проб золы углей сплавлением с метаборатом лития и последующей стабилизацией полученных растворов нами подробно описана в [57].

Все используемые для выполнения химической пробоподготовки реактивы были высокой степени чистоты. Азотную кислоту марки «осч» перегоняли на установке перегонки без кипения фирмы MileStone, плавиковая, хлорная кислоты и метаборат лития были квалификации «suprapur». Деионизированную воду с удельным сопротивлением 18,2 МΩ/см получали с помощью системы очистки воды MiliQ, Millipore.

ИСП-МС определение микроэлементного состава проб углей и их зол проводилось на масс-спектрометрах фирмы Agilent, Япония. Образцы после открытого кислотного разложения анализировались на ИСП-МС модели 7700x, после разложения по методике сплавления с метаборатом лития – на модели 7500c. Оба инструмента использовались в режиме коррекции фона с помощью наполняемой гелием октопольной столкновительной ячейки с дискриминацией по энергии (ORC технология).

ИНАА был выполнен на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т ИШЯТ Томского политехнического университета (ТПУ). Реактор был сконструирован и запущен в ТПУ в 1967 г. Реактор ИРТ-Т представляет собой многопрофильный объект и широко используется для фундаментальных и прикладных исследований в области ядерной и нейтронной науки и техники. Реактор ИРТ-Т имеет 10 горизонтальных экспериментальных каналов (ГЭК) и 14 вертикальных (ВЭК). Два вертикальных канала с внутренним диаметром 32 мм установлены в центре активной зоны реактора. При работе реактора на мощности 6 МВт в них достигается максимальная плотность потока тепловых нейтронов $1,7 \cdot 10^{14}$ н/см². Двенадцать других ВЭК расположены за пределами центральной зоны и имеют диаметр до 55 мм. Средняя величина потока тепловых нейтронов в них составляет $2-5 \cdot 10^{13}$ н/см².

Анализ проводился в постоянном вертикальном канале, закрепленном за Ядерно-геохимической лабораторией, тепловыми нейтронами с интегральным потоком $2 \cdot 10^{17}-1,5 \cdot 10^{18}$ н/см². Масса навески образцов угольных материалов составляла от 100 до 300 мг. Приготавливались по шесть параллельных навесок для каждого образца. Пробы заворачивались в алюминиевую фольгу известного состава. Времена облучения и охлаждения определялись опытным путем, а также основываясь на фактическом содержании анализируемых элементов в исследуемых пробах. Исходя из технических возможностей используемого оборудования определялись аналитические гамма-линии изучаемых элементов, когда влияние мешающих фотопиков минимально. Более полно методика и инструментальная часть описаны в [58].

Результаты и их обсуждение

Наши исследования посвящены определению микроэлементного состава угольных материалов, поскольку определение макроэлементного состава достаточно полно представлено в уже существующих методиках. Сведения же по их микроэлементному составу не всегда отражают широкий спектр элементов. Кроме того, существует проблема оценки корректности полученного результата измерений. Для этой цели используются СО элементного состава углей и углистых пород. Тем не менее их применение для оценки точности анализа содержаний следовых элементов зачастую затруднено из-за отсутствия аттестованных характеристик. Эта ситуация имеет место и при оценке качества результата элементоопределений для угольных материалов. Наиболее полно по микроэлементному составу охарактеризованы СО углей Геологической службы США SARM18, SARM 19 и SARM20, но они не отражают всего многообразия по составу имеющихся в природе углей. Доступный в аналитической практике российских лабораторий СО битуминозного угля CLB-1 Геологической службы США аттестован на незначительное число микроэлементов (аттестовано 10 показателей и 13 приведено в статусе рекомендованных).

По предлагаемой нами методике с использованием открытого кислотного разложения и измерения концентраций элементов методом ИСП-МС был выполнен анализ данного СО в условиях воспроизводимости (другое разложение, новый аналитик, выполнение измерений по разным дням в течение длительного периода времени и т. д.) Результаты измерений, их метрологическая оценка [59] и сравнение с паспортными данными приведены в табл. 1. Сравнение полученных данных ИСП-МС измерений с аттестованными и рекомендованными содержаниями элементов в СО показывает их удовлетворительную согласованность. Также проведенный анализ СО позволил получить данные по содержанию 23 элементов, которые отсутствуют в паспорте образца. Содержания (мкг/г) для них составили: Be – 1,09±0,21; Ge – 9,80±1,26; Sr – 93,0±21,1; Y – 4,71±0,71; Zr – 9,56±2,93; Cd – 0,13±0,04; Sn – 0,76±0,47; Cs – 0,29±0,03; Pr – 1,20±0,22; Sm – 0,92±0,14; Eu – 0,21±0,03; Gd – 0,93±0,14; Tb – 0,14±0,02; Dy – 0,81±0,08; Ho – 0,70±0,03; Er – 0,48±0,09; Tm – 0,06±0,01; Yb – 0,42±0,06; Lu – 0,06±0,02; Hf – 0,27±0,04; Ta – 0,09±0,02; W – 0,67±0,17 и Tl – 0,66±0,09.

Помимо открытого кислотного разложения непосредственно исходных проб углей в работе была использована методика анализа золы после сплавления с LiBO₂ и сравнением получаемых результатов. Оценка правильности определения элементов в золе углей проведена с использованием СО состава золы уноса угля КАТЭКа ГСО 9237-2008 (ЗУК-2) и золы бурого угля Азейского месторождения ГСО 7177-95 (ЗУА-1). Результаты ИСП-МС определения элементов для СО зол в сопоставлении с аттестованными и рекомендованными значениями приведены в табл. 2. Помимо

этого, результаты измерения некоторых элементов в СО ЗУА-1, приведенные нами, дополняют представленные в паспорте данные по этому образцу.

Таблица 1. Результаты ИСП-МС определения элементов (мкг/г) в СО угля CLB-1

Table 1. Results of ICP-MS determination of elements (μg/g) in a coal CRM CLB-1

Элементы Elements	CLB-1	
	Найдено X, (n=20) Found X, (n=20)	Аттестованные и рекомендуемые* значения Certified and recommended* values
Li	7,26±1,43	8*
Sc	2,06±0,41	2,0±0,1
V	13,1±3,6	12±1
Cr	9,90±1,50	9,7±1,2
Co	6,34±0,96	7±0,7
Ni	19,7±3,9	18±2
Cu	13,1±4,2	10*
Zn	49,5±5,8	48±4
Ga	2,99±0,58	3*
As	13,6±1,2	13*
Se	2,03±0,51	2*
Rb	5,00±0,17	5,2±0,9
Nb	1,18±0,20	1*
Mo	10,9±1,5	9*
Sb	1,36±0,07	1,5*
Ba	43,3±9,7	34±5
La	4,88±0,90	5*
Ce	10,2±2,06	10±1,6
Nd	4,49±0,50	5*
Pb	5,68±1,47	5,1±0,7
Th	1,24±0,17	1,4*
U	0,47±0,04	0,55*

Была проведена сравнительная оценка двух способов пробоподготовки для метода ИСП-МС, заключающихся в открытом кислотном разложении и сплавлении проб с LiBO₂. Полученные данные по результатам анализа золы проб углей методом сплавления были пересчитаны на уголь с учетом зольности и сопоставлены с результатами анализа исходных проб СУ-18-18 и СУ-7-18 по методике открытого кислотного разложения. Результаты определения содержаний элементов в двух из более 40 проанализированных проб с использованием двух способов разложения представлены в табл. 3, где S_R, мкг/г – стандартное отклонение в условиях воспроизводимости, а RSD_R, % – относительное стандартное отклонение в этих же условиях.

При выполнении анализа золы углей исключено достоверное определение германия, селена, теллура, мышьяка, сурьмы, образующиеся соединения которых летучи, при таком способе подготовки проб. Определение их содержания необходимо выполнять только после кислотного разложения. Вместе с тем в углях можно выделить такие элементы, как Zr, Hf, Nb, Ta, Sn, определение которых после кислотного разложения может привести к заниженным результатам с увеличением зольности. Это связано с увеличением вклада минеральной составляющей углей: принимает другой вид соотношение форм нахождения элементов, возрастает доля трудноразлагаемых оксидов и силикатных минералов. В работе [18] отмечено, что для этих элементов полнота вскрытия проб с зольностью

выше 30 % возможна только при сплавлении золы угля и углистых пород с метаборатом лития. Это отчетливо прослеживается по результатам анализа проб, приведенных в табл. 3.

При ИСП-МС анализе углей после их озоления и последующего сплавления с LiBO₂ нами было отмечено, что результаты определения Cu и Ni зачастую получаются завышены, по сравнению с методикой подготовки образцов открытым кислотным разложением (табл. 3). В настоящее время дать однозначного ответа о природе этого явления мы не можем. Как рабочие версии рассматриваются матричные эффекты при проведении ИСП-МС измерений, возможное увеличение инструментального предела обнаружения в результате воздействия больших концентраций LiBO₂ на металлические пробоотборные конуса прибора. Постоянный контроль «холостых» проб в процессе анализа не позволил нам также сделать окончательного вывода о

причинах данного факта. Наблюдения в этом направлении будут нами продолжены. Но на данный момент для точного определения Cu и Ni для нас предпочтительнее метод кислотной минерализации проб.

Что касается определения лантаноидов, то значительных расхождений при использовании двух способов разложения не выявлено. Относительное стандартное отклонение (RSD_R) не превышает 30 %, что хорошо согласуется с требованиями к аналитическим результатам при геохимических исследованиях [60, 61].

Для сравнительной оценки результатов определения элементов в угольных материалах был выполнен анализ одних и тех же образцов методами ИСП-МС после открытого кислотного разложения проб и ИНАА. Результаты определения и оценка относительного расхождения (D_R, %) по двум пробам показаны в табл. 4.

Таблица 2. Результаты ИСП-МС определения элементов (мкг/г) в СО золы уноса угля ЗУК-2 и золы бурого угля ЗУА-1
Table 2. Results of ICP-MS determination of elements (μg/g) in CRMs of fly coal ash ZUK-2 and brown coal ash ZUA-1

Элементы Elements	ЗУК-2/ZUK-2		ЗУА-1/ZUA-1	
	Найдено X, (n=8) Found X, (n=8)	Аттестовано Cert. Values	Найдено X, (n=6) Found X, (n=6)	Аттестовано Cert. Values
Be	2,85±0,41	2,9±0,5	10,7±1,1	11±0,2
Sc	9,42±1,11	8,6±0,9	29,2±2,9	27±5
V	66,8±2,2	63±7	146±4	145±15
Cr	43,9±5,6	42±4	99,5±3,3	99±8
Co	30,9±4,2	26±2	28,2±5,7	25±4
Ni	64,4±8,2	68±8	64,7±8,8	66±10
Cu	50,5±9,6	51±7	156±24	176±18
Zn	71,0±7,2	76±6	66,5±4,9	77±13
Ga	18,5±4,0	15±3	22,1±2,5	21*
Rb	12,3±2,5	13,0±3,0	22,1±4,2	22±9
Sr	8259±424	8300±700	402±8	403±33
Y	16,3±2,2	15±6	91,3±5,4	87±17
Zr	138±19	130±20	317±58	330±20
Nb	7,23±1,22	7,8±1,1	30,7±4,6	34±6
Mo	2,55±0,66	3,0±0,9*	7,22±0,36	7,4±1,3
Sn	2,72±0,58	3,2±0,2*	9,66±1,48	11±2
Ba	8774±436,0	8600±900	263±4	280±40
La	20,9±1,4	20±2	70,3±12,8	70±10
Ce	39,7±2,4	37±5	141±12	138±25
Pr	4,28±0,41	4,2±0,4*	17,4±1,9	н.д./n.d.
Nd	15,6±2,6	17±1	70,0±6,1	н.д./n.d.
Sm	3,03±0,51	3,2±0,2	15,5±1,7	15,0*
Eu	0,96±0,12	0,8±0,2*	2,23±0,23	2,6*
Gd	3,31±0,42	3,3±0,5*	15,7±2,3	н.д./n.d.
Tb	0,39±0,07	0,45±0,06	2,27±0,32	н.д./n.d.
Dy	2,80±0,43	2,7±0,2	16,2±1,7	н.д./n.d.
Ho	0,55±0,10	0,6±0,1	2,90±0,60	н.д./n.d.
Er	1,51±0,21	1,4±0,5	9,78±1,24	н.д./n.d.
Tm	0,21±0,07	0,25±0,02	1,33±0,19	н.д./n.d.
Yb	1,38±0,10	1,5±0,2	10,2±1,8	7,8*
Lu	0,25±0,06	0,26±0,02	1,28±0,08	н.д./n.d.
Hf	3,17±0,52	3,3±0,5	10,4±1,5	13*
Ta	0,51±0,13	0,61±0,04	3,47±0,49	н.д./n.d.
W	н.д./n.d.	н.д./n.d.	3,86±0,41	3,7*
Pb	22,1±2,5	22±4	33,8±1,2	35*
Th	7,08±0,50	7±0,9	45,4±4,4	45*
U	2,96±0,36	3,1±0,4	15,1±1,0	15*

Примечание: * – рекомендованные значения; н/д – нет данных.

Note: * – recommended values; n.d. – no data.

Таблица 3. Сравнение результатов определения элементов в угле и углистом алевролите методом ИСП-МС с использованием разных способов разложения проб (мкг/г)

Table 3. Comparison of the results of ICP-MS determination of elements in coal and carbonaceous siltstone using different methods of sample digestion ($\mu\text{g/g}$)

Элементы Elements	1	2	S_R	RSD_R	1	2	S_R	RSD_R
Образец Sample	СУ-18-18, уголь SU-18-18, coal				СУ-7-18, углистый алевролит SU-7-18, carbonaceous siltstone			
Зольность, % Ash content, %	5,30				65,01			
Be	4,99	6,55	1,10	19,12	17,59	28,67	7,83	33,87
Sc	1,26	1,54	0,20	14,14	3,95	5,07	0,79	17,56
V	9,77	9,64	0,09	0,95	18,09	22,48	3,10	15,30
Cr	5,29	4,96	0,23	4,55	13,91	16,15	1,58	10,54
Co	5,15	5,75	0,42	7,78	2,52	3,64	0,79	25,71
Ni	1,6	1,94	0,24	13,58	3,05	11,88	6,24	83,64
Cu	4,82	4,25	0,40	8,89	2,76	10,19	5,25	81,14
Zn	8,12	6,04	1,47	20,77	35,33	32,57	1,95	5,75
Ga	1,5	1,82	0,23	13,63	27,63	32,21	3,24	10,82
Rb	2,98	2,90	0,06	1,92	18,96	24,84	4,16	18,99
Sr	52,93	70,33	12,30	19,96	49,42	78,08	20,27	31,79
Y	13,63	15,95	1,64	11,09	49,00	90,58	29,40	42,13
Zr	10,2	14,46	3,01	24,43	68,88	161,4	65,42	56,82
Nb	0,69	1,08	0,28	31,16	8,98	19,04	7,11	50,77
Mo	2,81	3,13	0,23	7,62	22,75	44,08	15,08	45,14
Sn	0,2	0,37	0,12	42,18	2,69	6,64	2,79	59,87
Ba	105,1	104,2	0,66	0,64	88,01	110,9	16,19	16,27
Hf	0,27	0,34	0,05	16,23	3,57	4,78	0,86	20,49
Ta	0,07	0,06	0,01	10,88	1,08	1,25	0,12	10,32
W	154,1	175,3	14,99	9,10	192,5	217,9	18,01	8,78
Pb	2,49	2,54	0,04	1,41	10,3	14,86	3,22	25,63
Th	2,52	1,65	0,62	29,51	26,43	22,86	2,52	10,24
U	0,46	0,46	0,00	0,00	5,08	6,65	1,11	18,93

Примечание: 1 – открытое кислотное разложение исходных проб; 2 – сплавление золы проб с метаборатом лития.

Note: 1 – open acid digestion of the initial samples; 2 – fusion of samples ash with lithium metaborate.

Таблица 4. Сравнение результатов определения содержания элементов методами ИСП-МС и ИНАА (мкг/г)

Table 4. Comparison of the determination results of elements content by ICP-MS and INAA ($\mu\text{g/g}$)

Элементы Elements	ИСП-МС ICP-MS	ИНАА INAA	D_R	ИСП-МС ICP-MS	ИНАА INAA	D_R	
Образец Sample	СУ-18-18, уголь SU-18-18, coal			СУ-7-18, углистый алевролит SU-7-18, carbonaceous siltstone			
Sc	1,26	1,40	10,23	3,95	4,41	11,00	
Cr	5,29	10,45	65,64	13,91	20,37	37,69	
Co	5,15	4,96	3,73	2,52	2,83	11,59	
Zn	8,12	13,05	46,55	35,33	36,07	2,07	
As	15,36	13,80	10,66	103,9	112,1	7,64	
Rb	2,98	3,37	12,20	18,96	34,31	57,63	
Sr	52,93	<40	–	49,42	<40	–	
Sb	1,42	1,08	26,97	47,36	36,00	27,26	
Cs	0,84	0,74	12,40	9,31	8,33	11,11	
Ba	50,09	95,30	62,19	88,01	49,7	55,64	
La	3,93	5,07	25,22	19,93	20,91	4,80	
Ce	8,23	10,07	20,04	45,28	39,64	13,28	
Nd	4,32	2,41	56,75	12,93	5,69	77,77	
Sm	1,02	1,07	5,07	3,12	3,85	20,95	
Eu	0,21	0,17	23,27	0,34	0,38	10,06	
Tb	0,31	0,47	41,30	0,90	1,38	42,11	
Yb	1,38	1,20	13,49	6,58	5,93	10,39	
Lu	0,20	0,18	9,67	0,90	1,12	22,13	
Ta	0,07	0,13	58,75	1,08	1,33	21,04	
Th	2,52	2,28	10,24	26,43	13,20	66,77	

Сравнительный анализ данных показал допустимое расхождение результатов, полученных методами ИСП-МС и ИНАА. Значения D_R более 50 % соответствуют таким элементам, как Cr (в пробе СУ-18-18), Rb (в пробе СУ-7-18), Ba и Nd (в пробах СУ-7-18 и СУ-18-18), Ta (в пробе СУ-18-18) и Th (в пробе СУ-7-18).

Но при содержании элементов менее 100 мкг/г допустимое расхождение между определениями при анализе проб может составлять до 69,9 % [60, 62]. Определить значение D_R для Sr не представилось возможным, так как для этого элемента содержание в пробах находилось на уровне предела обнаружения ИНАА.

Заключение

Представленные результаты ИСП-МС анализа трех СО состава золы уноса угля КАТЭКа ГСО 9237-2008 (ЗУК-2), золы бурого угля Азейского месторождения ГСО 7177-95 (ЗУА-1) и битуминозного угля CLB-1 Геологической службы США дополняют аттестованные и рекомендованные паспортные значения по содержанию микроэлементов в этих СО. Для образца CLB-1 получены данные по 23 элементам, не указанным в паспорте, таким как Be, Ge, Sr, Y, Zr, Cd, Sn, Cs, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W и Tl. Образец ЗУА-1 охарактеризован по содержанию Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu и Ta.

В ходе исследований, направленных на выбор оптимальных аналитических условий определения низких содержаний (на уровне $n \cdot 10^{-2}$ мкг/г) широкого набора химических элементов в углях (угольных материалах), рассмотрена возможность применения отдельных методик с использованием высокочувствительных инструментальных методов – ИСП-МС и ИНАА.

Проведенное сопоставление ИСП-МС результатов анализа для проб углей и углистых пород после различных способов подготовки проб: методики открытого кислотного разложения и сплавления с метаборатом лития, показало особенности поведения некоторых элементов в процессе обозначенных способов химической пробоподготовки. Отмечена возможность получения «занизенных» результатов при определении Zr, Hf, Nb, Ta и Sn с использованием методики открытого кислотного разложения. Исходя из этого,

определенны ограничения по применению рассмотренных методических подходов для анализа различных по составу (зольности) проб углей и углистых пород методом ИСП-МС. Для указанных элементов полнота вскрытия проб с зольностью выше 30 % достигается только после сплавления зольного материала с метаборатом лития, а анализ подразумевает пересчет получаемых данных на исходную пробу, с учетом ее зольности. В то же время была выявлена возможность «завышения» результатов при определении методом ИСП-МС таких элементов, как Cu и Ni, в углях и углистых породах по этой методике пробоподготовки. Исчерпывающего объяснения данного факта в текущий момент найдено не было. В целом к нашей рекомендации для точного определения Cu и Ni можно отнести использование методики кислотного разложения проб, даже при их высокой (более 30 %) зольности.

На основании метрологической оценки и сопоставления экспериментальных данных, полученных в двух независимых лабораториях, показана перспективность использования методов ИСП-МС и ИНАА для количественного определения содержания микроэлементов в углях и углистых породах с требуемой при геохимических исследованиях точностью. При этом для таких элементов, как Cr, Rb, Ba, Nd, Ta и Th, отмечено достаточно высокое ($D_R 50\%$) относительное расхождение результатов между ИСП-МС и ИНАА.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российской научного фонда в рамках проекта № 18-17-00004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2005. – 648 с.
- Dai S., Graham I.T., Ward C.R. A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal // International Journal of Coal Geology. – 2016. – V. 159. – P. 82–95.
- Dai S., Finkelman R.B. Coal as a promising source of critical elements: progress and future prospects // International Journal of Coal Geology. – 2018. – V. 186. – P. 155–164.
- Recovery of metals and other beneficial products from coal fly ash: a sustainable approach for fly ash management / P.K. Sahoo, K. Kim, M.A. Powell, S.M. Equeenuddin // International Journal of Coal Science & Technology. – 2016. – V. 3. – P. 267–283.
- A comparative study on the mineralogy, chemical speciation, and combustion behavior of toxic elements of coal beneficiation products / B. Fu, G. Liu, M. Sun, J.C. Hower, G. Hu, D. Wu // Fuel. – 2018. – V. 228. – P. 297–308.
- Finkelman R.B. Potential health impact of burning coal beds and waste bank. Coal fires burning around the World: a global catastrophe // International Journal of Coal Geology. – 2004. – V. 59. – № 1–2. – P. 9–24.
- ГОСТ 33130–2014. Угли бурые, каменные и антрацит. Номенклатура показателей качества (Переиздание). – М.: Стандартинформ, 2019. – 14 с.
- Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. – Томск: Д-Принт, 2007 – 468 с.
- Finkelman R.B., Palmer C.A., Wang P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal // International Journal of Coal Geology. – 2018. – V. 185. – P. 138–160.
- Stuckman M.Y., Lopano C.L., Granite E.J. Distribution and speciation of rare earth elements in coal combustion by-products via synchrotron microscopy and spectroscopy // International Journal of Coal Geology. – 2018. – V. 195. – P. 125–138.
- Distribution of rare earth elements in coal combustion fly ash, determined by SHRIMP-RG ion microprobe / A. Kolker, C. Scott, J.C. Hower, J.A. Vazquez, C.L. Lopano, S. Dai // International Journal of Coal Geology. – 2017. – V. 184. – P. 1–10.
- Determination of lead in coal using direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / D.L.G. Borges, A.F. Silva, A.J. Curtius, B. Welz, U. Heitmann // Microchimica Acta. – 2006. – V. 154. – № 1–2. – P. 101–107.
- Borges D.L.G., Welz B., Curtius A.J. Determination of As, Cd, Pb and Tl in coal by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using slurry sampling and external calibration against aqueous standards // Microchimica Acta. – 2007. – V. 159. – № 1–2. – P. 19–26.
- Development of an accurate, sensitive, and robust isotope dilution laser ablation ICP-MS method for simultaneous multi-element analysis (chlorine, sulfur, and heavy metals) in coal samples / S.F. Boulyga, J. Heilmann, T. Prohaska, K.G. Heumann // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2007. – V. 389. – № 3. – P. 697–706.
- Rodushkin I., Axelsson M.D., Burman E. Multielement analysis of coal by ICP techniques using solution nebulization and laser ablation // Talanta. – 2000. – V. 51. – № 4. – P. 743–759.
- Major, trace, and natural radioactive elements in bituminous coal from Australia, Romania, Russia, South Africa and Ukraine: a comparative study / O.G. Duliu, O.A. Culicov, I. Rădulescu, C. Cristea, T. Vasiliu // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2005. – V. 264. – № 3. – P. 525–534.
- Comments on the geochemistry of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) with examples from coals of north Asia (Siberia, Russian Far East, North China, Mongolia, and Kazakhstan) / S.I. Arbuzov, I.Y. Chekryzhov, R.B. Finkelman, Y.Z. Sun, C.L. Zhao, S.S. Il'enok, M.G. Blokhin, N.V. Zarubina // International Journal of Coal Geology. – 2019. – V. 206. – P. 106–120.

18. Особенности анализа микроэлементов в бурых углях методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой / Г.А. Олейникова, В.Л. Кудряшов, В.И. Вялов, Я.Ю. Фадин // Химия твердого топлива. – 2015. – № 2. – С. 51–58.
19. Determination of Eu concentrations in coal, fly ash and sedimentary rocks using a cation exchange resin and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) / X. Yan, S. Dai, I.T. Graham, X. He, K. Shan, X. Liu // International Journal of Coal Geology. – 2018. – V. 191. – P. 152–156.
20. Nadkarni R.A. Multitechnique multielemental analysis of coal and fly ash // Analytical Chemistry. – 1980. – V. 52. – № 6. – P. 929–935.
21. Single-step microwave digestion with HNO₃ alone for determination of trace elements in coal by ICP spectrometry / J. Wang, K. Sakanishi, O. Yamada, H. Tao, I. Saito // Talanta. – 2006. – V. 68. – P. 1584–1590.
22. Fluoride and chloride determination in fossil fuels after sample preparation by pyrohydrolysis / F.G. Antes, F.A. Duarte, E.L.M. Flores, J.N.G. Paniz, E.M.M. Flores, V.L. Dressler // Quimica Nova. – 2010. – V. 33. – № 5. – P. 1130–1134.
23. Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolytic decomposition / V.L. Dressler, D. Pozebon, E.L.M. Flores, J.N.G. Paniz, E.M.M. Flores // Analytica Chimica Acta. – 2002. – V. 466. – № 1. – P. 117–123.
24. Utilization of oxygen flask combustion method for the determination of mercury and sulfur in coal / W. Geng, T. Nakajima, H. Takanishi, A. Ohki // Fuel. – 2008. – V. 87. – № 4–5. – P. 559–564.
25. Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique / E.M.M. Flores, M.F. Mesko, D.P. Moraes, J.S.F. Pereira, P.A. Mello, J.S. Barin, G. Knapp // Analytical Chemistry. – 2008. – V. 80. – № 6. – P. 1865–1870.
26. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels - a brief overview and recent applications / E.M.M. Flores, J.S. Barin, M.F. Mesko, G. Knapp // Spectrochimica Acta Part B. – 2007. – V. 62. – № 9. – P. 1051–1064.
27. Yuan C.G. Leaching characteristics of metals in fly ash from coal-fired power plant by sequential extraction procedure // Microchimica Acta. – 2009. – V. 165. – № 1–2. – P. 91–96.
28. Spears D.A. The determination of trace element distributions in coals using sequential chemical leaching - a new approach to an old method // Fuel. – 2013. – V. 114. – P. 31–37.
29. ASTM D 6357–19: Standard test methods for determination of trace elements in coal, coke, and combustion residues from coal utilization processes by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, and graphite furnace atomic absorption spectrometry. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2019. URL: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D6357-19> (дата обращения 14.10.2020).
30. ASTM D 6349–13: Standard test method for determination of major and minor elements in coal, coke, and solid residues from combustion of coal and coke by inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013. URL: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D6349-13> (дата обращения 14.10.2020).
31. ASTM D 3683–11: Standard test method for trace elements in coal and coke ash by atomic absorption (withdrawn 2018). – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2011. URL: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D3683-11> (дата обращения 14.10.2020).
32. ГОСТ Р 54237–2010. Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой. – М.: Стандартинформ, 2012. – 12 с.
33. Jain J.C., Neal C.R., Hanchar J.M. Problems associated with the determination of rare earth elements of a «gem» quality zircon by inductively coupled plasma-mass spectrometry // Geostandards and Geoanalytical Research. – 2001. – V. 25. – № 2–3. – P. 299–237.
34. New REE and trace elements data in two kimberlitic reference materials by ICP-MS / P. Roy, V. Balaram, A. Kumar, M. Satyanarayanan, G.T. Rao // Geostandards and Geoanalytical Research. – 2007. – V. 31. – № 3. – P. 261–273.
35. Yokoyama T., Makishima A., Nakamura E. Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion // Chemical Geology. – 1999. – V. 157. – № 3–4. – P. 175–187.
36. Wilson M.A., Burt R., Lee C.W. Improved elemental recoveries in soils with heating boric acid following microwave total digestion // Communications in Soil Science and Plant Analysis. – 2006. – V. 37. – № 3–4. – P. 513–524.
37. Yu Z., Robinson P., McGoldrick P. An evaluation of methods for the chemical decomposition of geological material for trace elements determination using ICP-MS // Geostandards and Geoanalytical Research. – 2001. – V. 25. – № 2–3. – P. 199–217.
38. Liang Q., Jing H., Gregoire D.C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma-mass spectrometry // Talanta. – 2000. – V. 51. – № 3. – P. 507–513.
39. Trends in sample preparation using combustion techniques / J.S. Barin, E.M.M. Flores, G. Knapp, M.A.Z. Arruda // Trends in sample preparation. – New York: Nova Science Publ., 2006. – P. 73–114.
40. Horvat M., Lupsina V., Pihlar B. Determination of total mercury in coal fly ash by gold amalgamation cold vapour atomic absorption spectrometry // Analytica Chimica Acta. – 1991. – V. 243. – P. 71–79.
41. Dias M.D., Satte M.S.S. Determination of As in environmental organic samples by atomic absorption spectrometry with electro-thermal atomization after O₂ bomb combustion // Quimica Nova. – 2003. – V. 26. – № 5. – P. 661–664.
42. Mester Z., Sturgeon R. Sample preparation for trace element analysis // Comprehensive analytical chemistry. Volume XLI. – Amsterdam: Elsevier, 2003. – P. 201–203.
43. Srogi K. Microwave-assisted sample preparation of coal and coal fly ash for subsequent metal determination // Analytical Letters. – 2007. – V. 40. – № 2. – P. 199–232.
44. Mketo N., Nomngongo P.N., Ngila J.C. A rapid microwave-assisted acid extraction method based on the use of diluted HNO₃-H₂O₂ followed by ICP-MS analysis for simultaneous determination of trace elements in coal samples // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2015. – V. 95. – № 5. – P. 453–465.
45. Wang C.Y., H.F. Ding, Yang D.D. Determination of uranium in coal fly ash by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion // Yeyin Fenxi. – 2019. – V. 39. – № 6. – P. 20–23.
46. An integrated approach based on oxidative pyrolysis and microwave-assisted digestion for the multi-elemental analysis of coal samples by ICP-based techniques / K.M.V. Balarama, K. Chandrasekaran, S. Chakravarthy, D. Karunasagar // Fuel. – 2015. – V. 158. – P. 770–778.
47. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion / J.S.F. Pereira, D.P. Moraes, F.G. Antes, L.O. Diehl, M.F.P. Santos, R.C.L. Guimarães, T.C.F. Fonseca, V.L. Dressler, E.M.M. Flores // Microchemical Journal. – 2010. – V. 96. – № 1. – P. 4–11.
48. Evaluation of sample preparation methods for elastomer digestion for further halogens determination / D.P. Moraes, J.S.F. Pereira, L.O. Diehl, M.F. Mesko, V.L. Dressler, J.N.G. Paniz, G. Knapp, E.M.M. Flores // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2010. – V. 397. – № 2. – P. 563–570.
49. Feasibility of microwave-induced combustion for digestion of crude oil vacuum distillation residue for chlorine determination / J.S.F. Pereira, P.A. Mello, F.A. Duarte, M.F.P. Santos, G. Knapp, V.L. Dressler, E.M.M. Flores // Energy Fuels. – 2009. – V. 23. – № 12. – P. 6015–6019.
50. Seafood digestion by microwave-induced combustion for total arsenic determination by atomic spectrometry techniques with hydride generation / F.A. Duarte, J.S.F. Pereira, J.S. Barin, M.F. Mesko, V.L. Dressler, E.M.M. Flores, G. Knapp // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2009. – V. 24. – № 2. – P. 224–227.
51. Determination of toxic elements in coal by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion / F.G. Antes, F.A. Duarte, M.F. Mesko, M.A.G. Nunes, V.A. Pereira, E.I. Müller, V.L. Dressler, E.M.M. Flores // Talanta. – 2010. – V. 83. – № 2. – P. 364–369.
52. Сравнительная оценка содержания рения в углеродсодержащих горных породах методами масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой и инструментального нейтронно-активационного анализа / В.В. Иванов, Н.В. Зарубина, В.Г. Зиновьев, И.С. Окунев, Г.И. Шуляк, Д.С. Остапенко // Вопросы

- атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2015. – Спецвыпуск. – С. 49–58.
53. Ostapenko D.S., Zarubina N.V., Ivanov V.V. Determination of rhenium in carbon-terigenous, organo-mineral and organogenic geological samples by ICP-MS method // 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization. – Moscow: Publishing House Granica, 2018. – Р. 45–46.
54. Оценка рениеносности углей методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой / Н.В. Зарубина, В.В. Иванов, Д.С. Остапенко, М.Г. Блохин, Е.Г. Панова, И.С. Окунев // Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения: Всерос. конф. с междунар. участием: сб. докладов. – Благовещенск: АмурНЦ ДВО РАН, ИГиП ДВО РАН, 2017. – С. 133–137.
55. Distribution of rare earth and selected trace elements in combustion products of Yerkovetskoe brown coal deposit (Amur Region, Russia) / A.P. Sorokin, A.A. Konyushok, O.A. Ageev, N.V. Zarubina, V.V. Ivanov, J. Wang // Energy Exploration & Exploitation. – 2019. – V. 37. – № 6. – Р. 1721–1736.
56. Середин В.В. Металлоносность углей: условия формирования и перспективы освоения // Угольная база России. Т. VI. – М.: Геоинформмарк, 2004. – С. 453–519.
57. Седых А.К. Кайнозойские рифтогенные впадины Приморья (геологическое строение, минерагения и геодинамика углегенеза). – Владивосток: Дальнаука, 2008. – 248 с.
58. Судыко А.Ф. Определение урана, тория, скандия и некоторых редкоземельных элементов в двадцати четырех стандартных образцах сравнения инструментальным нейтронно-активационным методом // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы V Межд. конф. – Томск: СТТ, 2016. – С. 620–624.
59. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества химического анализа. – М.: Техносфера, 2019. – 318 с.
60. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. – М.: ФГУП ВИМС, 2004. – 23 с.
61. Оценка качества элементного анализа силикатных горных пород по результатам участия в международной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий – GEOPT / А.И. Кузнецова, Л.Л. Петров, А.И. Финкельштейн, В.И. Меньшиков // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6. – № 5. – С. 584–592.
62. ОСТ 41-08-272-04. Управление качеством аналитических работ. Методы геологического контроля качества аналитических работ. – М.: ФГУП ВИМС, 2004. – 43 с.

Поступила 24.02.2021 г.

Информация об авторах

Зарубина Н.В., научный сотрудник лаборатории аналитической химии Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

Блохин М.Г., кандидат биологических наук, заместитель директора по научной работе Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

Остапенко Д.С., младший научный сотрудник лаборатории аналитической химии Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

Чекрыжов И.Ю., научный сотрудник лаборатории геохимии Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

Арбузов С.И., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Судыко А.Ф., старший научный сотрудник ядерно-геохимической лаборатории Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 543.51:543.53:553.96

ANALYTICAL APPROACHES TO THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF THE CHEMICAL ELEMENTS CONTENT IN COALS AND COAL ROCKS USING ICP-MS AND INAA METHODS

Natalya V. Zarubina¹,
zarubina@fegi.ru

Maksim G. Blokhin¹,
blokhin@fegi.ru

Dmitry S. Ostapenko¹,
ihsunday888@gmail.com

Igor Yu. Chekryzhov¹,
chekr2004@mail.ru

Sergey I. Arbuzov²,
siarbuzov@mail.ru

Alexander F. Sudyko²,
sudykoAF@yandex.ru

¹ Far East Geological Institute FEB RAS,
159, 100-letie Vladivostoka avenue, Vladivostok, 690022, Russia.

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the study is caused by significant interest of scientists working in the field of coal geology and specialists of chemical and analytical laboratories practicing quantitative elemental analysis of environmental objects, to the problem of high-precision determination of low concentrations of chemical elements in coals and coal materials for the subsequent use of the obtained data in solving scientific and various technological tasks.

The main aim is to consider and generalize the most frequently used methodological approaches to the determination of chemical elements in a wide range of their contents in coals (coal materials), as well as to assess the precision and accuracy of the ICP-MS method results obtained after open acid decomposition of samples and their fusion with lithium metaborate, comparing data with the INAA results method and statistical data processing.

Objects: coals, carbonaceous siltstones and coalified timber from the Spetsugli germanium deposit, located on the southwestern edge of the Khanka massif in the eastern part of the Pavlovskoe coal-bearing depression, Primorsky Krai.

Methods: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), applied after transferring the studied samples to a dissolved form, and a non-destructive quantitative method of instrumental neutron activation analysis (INAA). Methods of mathematical statistics were used to process the obtained results.

Results. The results of ICP-MS analysis of three certified reference materials (CRM) of fly ash from KATEK GSO 9237-2008 (ZUK-2), brown coal ash from the Azeiskoe coal deposit GSO 7177-95 (ZUA-1) and bituminous CLB-1 coal of the US Geological Survey were obtained, presented in the form of data on their trace element composition in comparison with the certified and recommended values. The results of the determination of some elements given in the paper supplement the data on these CRMs presented in the certificate. Comparison of ICP-MS analysis results for samples of coals and carbonaceous rocks after different methods of chemical sample preparation: technique of open acid digestion and fusion with lithium metaborate, was carried out. The behavior of individual elements during these processes has been studied. Matching the obtained data by ICP-MS and INAA methods is performed. All results were processed metrologically and their permissible discrepancy was shown.

Key words:

Inductively coupled plasma mass spectrometry, instrumental neutron activation analysis, certified reference materials, chemical sample preparation, coal, carbonaceous rocks, Spetsugli, Pavlovsk coal-bearing depression.

The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation within the framework of project No. 18-17-00004.

REFERENCES

1. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Toksichnye elementy-primesi v iskopaemykh uglyakh* [Toxic trace elements in fossil coals]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2005. 648 p.
2. Dai S., Graham I.T., Ward C.R. A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal. *International Journal of Coal Geology*, 2016, vol. 159, pp. 82–95.
3. Dai S., Finkelman R.B. Coal as a promising source of critical elements: progress and future prospects. *International Journal of Coal Geology*, 2018, vol. 186, pp. 155–164.
4. Sahoo P.K., Kim K., Powell M.A., Equeenuddin S.M. Recovery of metals and other beneficial products from coal fly ash: a sustainable approach for fly ash management. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2016, vol. 3, pp. 267–283.
5. Fu B., Liu G., Sun M., Hower J.C., Hu G., Wu D. A comparative study on the mineralogy, chemical speciation, and combustion behavior of toxic elements of coal beneficiation products. *Fuel*, 2018, vol. 228, pp. 297–308.
6. Finkelman R.B. Potential health impact of burning coal beds and waste bank. Coal fires burning around the World: a global catast-

- trophe. *International Journal of Coal Geology*, 2004, vol. 59, no. 1–2, pp. 9–24.
7. GOST 33130–2014. *Ugli burye, kamennye i antratsit. Nomenklatura pokazateley kachestva (Pereizdanie)* [State Standard 33130–2014. Brown coals, stone and anthracite. Quality score nomenclature (Reissue)]. Moscow, StandartInform Publ., 2019. 14 p.
 8. Arbuzov S.I., Ershov V.V. *Geokhimiya redkikh elementov v uglyakh Sibiri* [Geochemistry of trace elements in Siberian coals]. Tomsk, D-Print Publ., 2007. 468 p.
 9. Finkelman R.B., Palmer C.A., Wang P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal. *International Journal of Coal Geology*, 2018, vol. 185, pp. 138–160.
 10. Stuckman M.Y., Lopano C.L., Granite E.J. Distribution and speciation of rare earth elements in coal combustion by-products via synchrotron microscopy and spectroscopy. *International Journal of Coal Geology*, 2018, vol. 195, pp. 125–138.
 11. Kolker A., Scott C., Hower J.C., Vazquez J.A., Lopano C.L., Dai S. Distribution of rare earth elements in coal combustion fly ash, determined by SHRIMP-RG ion microprobe. *International Journal of Coal Geology*, 2017, vol. 184, pp. 1–10.
 12. Borges D.L.G., Silva A.F., Curtius A.J., Welz B., Heitmann U. Determination of lead in coal using direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, 2006, vol. 154, no. 1–2, pp. 101–107.
 13. Borges D.L.G., Welz B., Curtius A.J. Determination of As, Cd, Pb and Tl in coal by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using slurry sampling and external calibration against aqueous standards. *Microchimica Acta*, 2007, vol. 159, no. 1–2, pp. 19–26.
 14. Boulyga S.F., Heilmann J., Prohaska T., Heumann K.G. Development of an accurate, sensitive, and robust isotope dilution laser ablation ICP-MS method for simultaneous multi-element analysis (chlorine, sulfur, and heavy metals) in coal samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, vol. 389, no. 3, pp. 697–706.
 15. Rodushkin I., Axelsson M.D., Burman E. Multielement analysis of coal by ICP techniques using solution nebulization and laser ablation. *Talanta*, 2000, vol. 51, no. 4, pp. 743–759.
 16. Dului O.G., Culicov O.A., Rădulescu I., Cristea C., Vasiliu T. Major, trace, and natural radioactive elements in bituminous coal from Australia, Romania, Russia, South Africa and Ukraine: a comparative study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2005, vol. 264, no. 3, pp. 525–534.
 17. Arbuzov S.I., Chekryzhov I.Y., Finkelman R.B., Sun Y.Z., Zhao C.L., Il'enok S.S., Blokhin M.G., Zarubina N.V. Comments on the geochemistry of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) with examples from coals of north Asia (Siberia, Russian Far East, North China, Mongolia, and Kazakhstan). *International Journal of Coal Geology*, 2019, vol. 206, pp. 106–120.
 18. Oleinikova G.A., Kudryashov V.L., Vyavoy V.I., Fadin Y.Y. Determination of trace elements in brown coals by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Solid Fuel Chemistry*, 2015, vol. 49, pp. 109–116.
 19. Yan X., Dai S., Graham I.T., He X., Shan K., Liu X. Determination of Eu concentrations in coal, fly ash and sedimentary rocks using a cation exchange resin and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *International Journal of Coal Geology*, 2018, vol. 191, pp. 152–156.
 20. Nadkarni R.A. Multitechnique multielemental analysis of coal and fly ash. *Analytical Chemistry*, 1980, vol. 52, no. 6, pp. 929–935.
 21. Wang J., Sakaniishi K., Yamada O., Tao H., Saito I. Single-step microwave digestion with HNO₃ alone for determination of trace elements in coal by ICP spectrometry. *Talanta*, 2006, vol. 68, pp. 1584–1590.
 22. Antes F.G., Duarte F.A., Flores E.L.M., Paniz J.N.G., Flores E.M.M., Dressler V.L. Fluoride and chloride determination in fossil fuels after sample preparation by pyrohydrolysis. *Química Nova*, 2010, vol. 33, no. 5, pp. 1130–1134.
 23. Dressler V.L., Pozebon D., Flores E.L.M., Paniz J.N.G., Flores E.M.M. Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolytic decomposition. *Analytica Chimica Acta*, 2002, vol. 466, no. 1, pp. 117–123.
 24. Geng W., Nakajima T., Takanishi H., Ohki A. Utilization of oxygen flask combustion method for the determination of mercury and sulfur in coal. *Fuel*, 2008, vol. 87, no. 4–5, pp. 559–564.
 25. Flores E.M.M., Mesko M.F., Moraes D.P., Pereira J.S.F., Mello P.A., Barin J.S., Knapp G. Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique. *Analytical Chemistry*, 2008, vol. 80, no. 6, pp. 1865–1870.
 26. Flores E.M.M., Barin J.S., Mesko M.F., Knapp G. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels – a brief overview and recent applications. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, vol. 62, no. 9, pp. 1051–1064.
 27. Yuan C.G. Leaching characteristics of metals in fly ash from coal-fired power plant by sequential extraction procedure. *Microchimica Acta*, 2009, vol. 165, no. 1–2, pp. 91–96.
 28. Spears D.A. The determination of trace element distributions in coals using sequential chemical leaching – a new approach to an old method. *Fuel*, 2013, vol. 114, pp. 31–37.
 29. ASTM D 6357–19: Standard test methods for determination of trace elements in coal, coke, and combustion residues from coal utilization processes by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, and graphite furnace atomic absorption spectrometry. West Conshohocken, PA, ASTM International, 2019. Available at: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D6357-19> (accessed 14 October 2020).
 30. ASTM D 6349–13: Standard test method for determination of major and minor elements in coal, coke, and solid residues from combustion of coal and coke by inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry. West Conshohocken, PA, ASTM International, 2013. Available at: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D6349-13> (accessed 14 October 2020).
 31. ASTM D 3683–11: Standard test method for trace elements in coal and coke ash by atomic absorption (withdrawn 2018). West Conshohocken, PA, ASTM International, 2011. Available at: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D3683-11> (accessed 14 October 2020).
 32. GOST R 54237–2010. *Toplivno tverdoe mineralnoe. Opredelenie khimicheskogo sostava zoly metodom atomno-emissionnoy spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoy* [State Standard R 54237–2010. Solid mineral fuel. Determination of the chemical composition of ash by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry]. Moscow, StandartInform Publ., 2012. 12 p.
 33. Jain J.C., Neal C.R., Hanchar J.M. Problems associated with the determination of rare earth elements of a «gem» quality zircon by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2001, vol. 25, no. 2–3, pp. 299–237.
 34. Roy P., Balaram V., Kumar A., Satyanarayanan M., Rao G.T. New REE and trace elements data in two kimberlitic reference materials by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2007, vol. 31, no. 3, pp. 261–273.
 35. Yokoyama T., Makishima A., Nakamura E. Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion. *Chemical Geology*, 1999, vol. 157, no. 3–4, pp. 175–187.
 36. Wilson M.A., Burt R., Lee C.W. Improved elemental recoveries in soils with heating boric acid following microwave total digestion. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2006, vol. 37, no. 3–4, pp. 513–524.
 37. Yu Z., Robinson P., McGoldrick P. An evaluation of methods for the chemical decomposition of geological material for trace elements determination using ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2001, vol. 25, no. 2–3, pp. 199–217.
 38. Liang Q., Jing H., Gregoire D.C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Talanta*, 2000, vol. 51, no. 3, pp. 507–513.
 39. Barin J.S., Flores E.M.M., Knapp G., Arruda M.A.Z. Trends in sample preparation using combustion techniques. *Trends in sample preparation*. New York, Nova Science Publ., 2006. pp. 73–114.
 40. Horvat M., Lupsina V., Pihlar B. Determination of total mercury in coal fly ash by gold amalgamation cold vapour atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 1991, vol. 243, pp. 71–79.
 41. Dias V.M.D., Satte M.S.S. Determination of As in environmental organic samples by atomic absorption spectrometry with electro-thermal atomization after O₂ bomb combustion. *Química Nova*, 2003, vol. 26, no. 5, pp. 661–664.
 42. Mester Z., Sturgeon R. Sample preparation for trace element analysis. *Comprehensive analytical chemistry. Volume XLI*. Amsterdam, Elsevier Publ., 2003. pp. 201–203.

43. Srogi K. Microwave-assisted sample preparation of coal and coal fly ash for subsequent metal determination. *Analytical Letters*, 2007, vol. 40, no. 2, pp. 199–232.
44. Mketo N., Nomngongo P.N., Ngila J.C. A rapid microwave-assisted acid extraction method based on the use of diluted HNO₃-H₂O₂ followed by ICP-MS analysis for simultaneous determination of trace elements in coal samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2015, vol. 95, no. 5, pp. 453–465.
45. Wang C.Y., Ding H.F., Yang D.D. Determination of uranium in coal fly ash by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion. *Yejin Fenxi*, 2019, vol. 39, no. 6, pp. 20–23.
46. Balarama K.M.V., Chandrasekaran K., Chakravarthy S., Karunasagar D. An integrated approach based on oxidative pyrolysis and microwave-assisted digestion for the multi-elemental analysis of coal samples by ICP-based techniques. *Fuel*, 2015, vol. 158, pp. 770–778.
47. Pereira J.S.F., Moraes D.P., Antes F.G., Diehl L.O., Santos M.F.P., Guimarães R.C.L., Fonseca T.C.F., Dressler V.L., Flores Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. *Microchemical Journal*, 2010, vol. 96, no. 1, pp. 4–11.
48. Moraes D.P., Pereira J.S.F., Diehl L.O., Mesko M.F., Dressler V.L., Paniz J.N.G., Knapp G., Flores E.M.M. Evaluation of sample preparation methods for elastomer digestion for further halogens determination. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, vol. 397, no. 2, pp. 563–570.
49. Pereira J.S.F., Mello P.A., Duarte F.A., Santos M.F.P., Knapp G., Dressler V.L., Flores E.M.M. Feasibility of microwave-induced combustion for digestion of crude oil vacuum distillation residue for chlorine determination. *Energy Fuels*, 2009, vol. 23, no. 12, pp. 6015–6019.
50. Duarte F.A., Pereira J.S.F., Barin J.S., Mesko M.F., Dressler V.L., Flores E.M.M., Knapp G. Seafood digestion by microwave-induced combustion for total arsenic determination by atomic spectrometry techniques with hydride generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, vol. 24, no. 2, pp. 224–227.
51. Antes F.G., Duarte F.A., Mesko M.F., Nunes M.A.G., Pereira V.A., Müller E.I., Dressler V.L., Flores E.M.M. Determination of toxic elements in coal by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion. *Talanta*, 2010, vol. 83, no. 2, pp. 364–369.
52. Ivanov V.V., Zarubina N.V., Zinoviev V.G., Okunev I.S., Shulyak G.I., Ostapenko D.S. Sravnitel'naya otsenka soderzhaniya reniya v uglerodsoderzhashchikh gornykh porodakh metodami mass-spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoy i instrumental'nogo neytronno-aktivatsionnogo analiza [Comparative assessment of rhenium content in carbon-containing rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry and instrumental neutron activation analysis]. *Voprosy atomnoj nauki i tekhniki. Seriya: Yaderno-reaktornye konstanty*, 2015, Special Iss., pp. 49–58.
53. Ostapenko D.S., Zarubina N.V., Ivanov V.V. Determination of rhenium in carbon-terigenous, organo-mineral and organogenic geological samples by ICP-MS method. *10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization*. Moscow, Granica Publ. House, 2018. pp. 45–46.
54. Zarubina N.V., Ivanov V.V., Ostapenko D.S., Blokhin M.G., Panova E.G., Okunev I.S. Otsenka renienosnosti ugley metodom mass-spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoy [Evaluation of the retentivity of coals by inductively coupled plasma mass spectrometry]. *Vserossiyskaya konferentsiya s mezhdunarodnym uchastiem* [All-Russian conference with international participation]. Blagoveshchensk, AmurSC FEB RAS, IGIP FEB RAS, 2017. pp. 133–137.
55. Sorokin A.P., Konyushok A.A., Ageev O.A., Zarubina N.V., Ivanov V.V., Wang J. Distribution of rare earth and selected trace elements in combustion products of Yerkovetskoe brown coal deposit (Amur Region, Russia). *Energy Exploration & Exploitation*, 2019, vol. 37, no. 6, pp. 1721–1736.
56. Seredin V.V. Metallonosnost ugley: usloviya formirovaniya i perspektivi osvoeniya [Metal content of coal: formation conditions and development prospects]. *Ugolnaya baza Rossii. T. 6* [Coal base of Russia. V. 6]. Moscow, Geoinformmark Publ., 2004. pp. 453–519.
57. Sedikh A.K. *Kaynozoyskie riftogennye vpadiny Primorya (geologicheskoe stroenie, minerageniya i geodinamika uglegenezza)* [Cenozoic riftogenic depressions in Primorye (geological structure, mineralogy and geodynamics of coal genesis)]. Vladivostok, Dal'nauka Publ., 2008. 248 p.
58. Sudyko A.F. Opredelenie urana, toriya, skandiya i nekotorykh redkozemelnykh elementov v dvadtsati chetyrekh standartnykh obraztsakh sravneniya instrumental'nym neytronno-aktivatsionnym metodom [Determination of uranium, thorium, scandium and some rare earth elements in twenty-four standard reference materials by the instrumental neutron activation method]. *V Mezhdunarodnaya konferentsiya Radioaktivnost i radioaktivnye elementy v srede obitaniya cheloveka* [Vth International Conference on Radioactivity and Radioactive Elements in Environment]. Tomsk, STT Publ., 2016. pp. 620–624.
59. Dvorkin V.I. *Metrologiya i obespechenie kachestva khimicheskogo analiza* [Metrology and quality assurance in chemical analysis]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2019. 318 p.
60. OST 41–08–212–04. *Upravlenie kachestvom analiticheskikh rabot. Normy pogreshnosti pri opredelenii khimicheskogo sostava mineralnogo syrya i klassifikatsiya metodik laboratornogo analiza po tochnosti rezul'tatov* [Industrial Standard 41–08–212–04. Analytical quality management. Norms of error in determining the chemical composition of mineral raw materials and classification of laboratory analysis methods according to the accuracy of the results]. Moscow, VIMS Publ., 2004. 23 p.
61. Kuznetsova A.I., Petrov L.L., Finkelstein A.I., Menshikov V.I. Estimate of quality of elemental analysis of silicate rocks from results of participation in the international program of professional testing of geoanalytical laboratories – GEOPT. *Analytics and Control*, 2002, vol. 6, no. 5, pp. 584–592. In Rus.
62. OST 41–08–272–04. *Upravlenie kachestvom analiticheskikh rabot. Metody geologicheskogo kontrolya kachestva analiticheskikh rabot* [Industrial Standard 41–08–272–04. Analytical quality management. Methods for geological quality control of analytical work]. Moscow, VIMS Publ., 2004. 43 p.

Received: 24 February 2021.

Information about the authors

Natalya V. Zarubina, researcher, Far Eastern Geological Institute FEB RAS.

Maksim G. Blokhin, Cand. Sc., deputy director for science, Far Eastern Geological Institute FEB RAS.

Dmitry S. Ostapenko, junior researcher, Far Eastern Geological Institute FEB RAS.

Igor Yu. Chekryzhov, researcher, Far Eastern Geological Institute FEB RAS.

Sergey I. Arbuzov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexander F. Sudyko, senior researcher, National Research Tomsk Polytechnic University.

UDC 550.4+550.84.09

GEOCHEMICAL BEHAVIOR INVESTIGATION BASED ON K-MEANS AND ARTIFICIAL NEURAL NETWORK PREDICTION FOR TITANIUM AND ZINC, KIVI REGION, IRAN

Adel Shirazy¹,
Adel.shirazy@shahroodut.ac.ir

Mansour Ziaii¹,
mziaii@shahroodut.ac.ir

Ardeshir Hezarkhani²,
Ardehez@aut.ac.ir

Timofey V. Timkin³,
timkin@tpu.ru

Valery G. Voroshilov³,
v_g_v@tpu.ru

¹ Shahrood University of Technology,
Bolvar Danesha, Shahrood, 3619995161, Iran.

² Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic),
1591634311, Iran.

³ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance. These are the first studies in the Kivi region. Due to the presence of titanium and zinc in the area, these studies are necessary. Artificial Neural Network and K-means methods for element behavior measurement are new methods in mineral exploration.

The main aim of the research is to identify Ti and Zn geochemical behavior for prediction Ti by ANN and K-means methods.

Object: Kivi 1:100000 geochemical map in Ardabil province, Iran.

Methods. The samples taken from bottom sediments of the Kivi region, which were analyzed by the ICP-MS method, served as the initial data. Then, the behavior of these elements in relation to each other and their geographical coordinates was analyzed by the K-means clustering method. The amount of titanium was also predicted with the artificial neural network (ANN- GRNN).

Results. The Ti and Zn elements relationship was determined using this K-means method taking into account the latitude and longitude of the samples to estimate the grade and more accurate estimation of the appearance and extent of the geochemical halos in the studied area. According to the results obtained during processing of these elements, a regression equation was drawn up to estimate the titanium content based on three parameters: Zn content, the length and width of the sampling points, the correlation coefficient. According to the K-means cluster centers and artificial neural network, the Ti element grade was predicted and the correlation coefficient was reported 0,51. Both methods produce the desired results, but the artificial neural network method has more accurate data. Schematic maps of the initial and predicted Ti content were constructed. The results of the study can be used in the course of geological exploration to forecast and identify new promising areas.

Key words:

Titanium, zinc, Kivi region, K-means clustering method, artificial neural network, estimation of the elements grade.

Introduction

In recent years, due to the high dependence of mineral projects on the precise determination of the tonnage of mineral materials, various methods have been developed to estimate the grade, such as geometric methods based on distance and geostatistics [1, 2]. Determining the grade of different anomalous communities is very important when calculating mineral reserves, as well as when processing minerals. [3, 4].

Each method has limitations and disadvantages which affect the accuracy of estimation [5]. One of the new methods is the grade estimation using the clustering. The cluster analysis methods are widely used in the earth sciences. The cluster grouping method is used to classify geochemical data [6]. The clustering method is also used in processing satellite images (remote sensing), which is useful in combining exploratory information layers [7].

The cluster analysis relates the observations to each other which together have many similarities, then, the observations consecutively link them which is most similar to previous observations [8]. In other words, in clustering, we try to divide the data into clusters that the similarity is maximized between the data within each cluster and it is minimized between the data within the different clusters [9]. There are no classes in the clustering method and in fact, the variables are not divided independently and dependently, but here, the search is performed to access groups of data which are similar to each other and the behaviors can be better identified by discovering these similarities and it can be operated to achieve a better result based on them [10]. Clustering method is the indirect method; this means that it can be used even when there is no previous information from the internal database structure. This method can be

used to discover hidden patterns and improve the performance of direct methods [11].

The K-means method is one of the techniques for clustering the data in data mining. It is an exclusive and planar method, which has been widely studied by different researchers and attempts to cluster the samples with the specified number of k classes so that the total Euclidean intervals of each sample are minimized from the center of the class [12]. Some of clustering methods applications include: the division of the geological terrain [13], the classification of the effect of vegetation and the recovery of water health in the Mediterranean coast forests [14], the presentation of geochemical patterns in mineral areas [15], the prediction of organic carbon in the intelligent systems [16, 17], and the determination of gas diffusion effect in urban environments [18].

In recent years, considerable attention has been given to developing estimation and forecasting models based on artificial intelligence techniques such as artificial neural networks (ANNs) and expert systems. These techniques

have been successfully applied to a wide range of engineering applications by many authors reporting higher accuracy compared to classical estimation methods. ANNs are computer models that are designed to emulate human information processing capabilities such as knowledge processing, speech, prediction, and control. The ability of ANN systems to handle a large number of variables with complex relationships, spontaneously learn from examples, reason over inexact and fuzzy data, and to provide adequate and quick responses to new information has generated increasing acceptance of this technology in different engineering fields.

In this article, the behavior of the titanium and zinc elements has been evaluated using K-means method, MATLAB and SPSS software based on the data collected from the drainage sediments in the Kivi area and then the titanium grade is predicted as well with the artificial neural network. The Kivi area, located in the East Azerbaijan Province of Iran (Fig. 1), has a high mineral potential of metal elements [19].

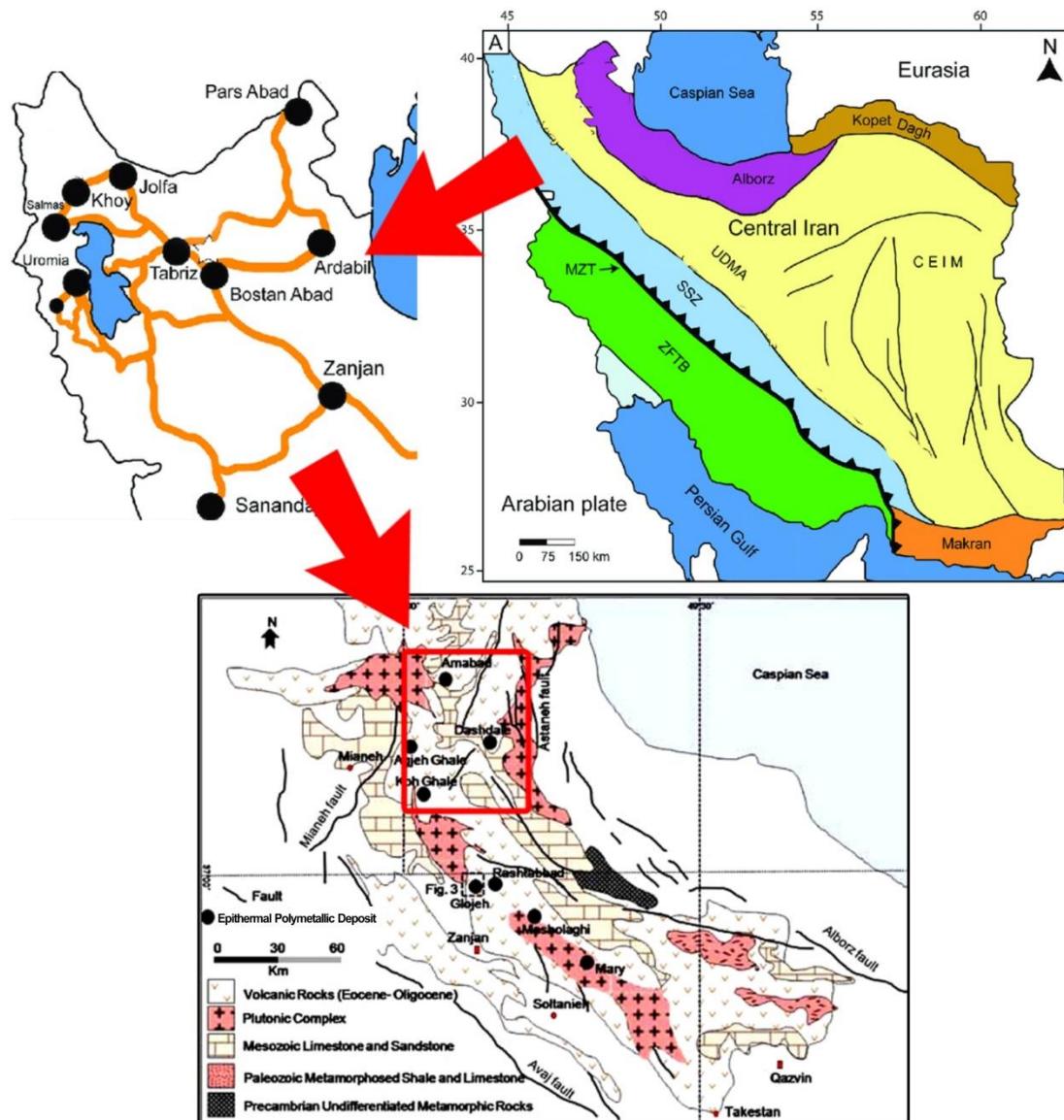


Fig. 1. Geographical location and simplified geological map of Kivi region in north Iran

Рис. 1. Географическое положение и упрощенная геологическая схема региона Киви на севере Ирана

Geological setting of studied area

The geology map of Kivi is located in Ardabil province among the cities of Ardabil, Khalkhal and Mianeh (Fig. 1). This area is located in the northwestern part of the 1:250000 geological map of Anzali port and its geographical coordinates are $48^{\circ} 00'$ to $48^{\circ} 30'$ Eastern longitude and $37^{\circ} 30'$ to $38^{\circ} 00'$ northern latitude.

The trend of the mountain ranges in this region is mostly north-south and very harsh morphology. The region includes Eocene and young volcanic rocks in the northwest and along the Ardabil-Kivi road, there are outcrops of Neogene loose marl sediments, flat ground and hill-like marshes. In general, there are two main mountain ranges in this area. The mountains of the eastern part of the region, the highest elevation of which exceeds 2600 meters, and the mountain range of the western part, with the highest elevation of about 2500 meters.

The Kivi area consists of three sedimentary, igneous and metamorphic units. The oldest existing sedimentary unit is the pre-Cretaceous rocks, and the youngest one is Quaternary sediments. The geological characteristics of the rock units are as follows:

Pre-Cretaceous Rocks

In the western part of Haji Yousef Village along the Sangabad Road, the outcrops of metamorphic rocks with inclusions of sericite schiste, andalusite micaschiste.

Upper Cretaceous

Cretaceous limestone outcrops are found only in the southeastern part of the area, which are more spread to the east. These formations are massive and thick layers silica limestone, and is found between lime shales, calcareous shales, and pyrite shales in it. Its color is gray.

Eocene

In the region, it is a sedimentary and igneous unit that covers most of the area which includes conglomerate, green tuffs, tuffaceous sandstone, lithic tuff, sand limestone and tuff limestone, andesitic lava, andesitic basalt and basalt, rhyolitic and rhyodacitic yellowish tuffs [20, 21].

Methodology and materials

Exploratory Geochemistry

The sampling method, which was used in this area, is drainage sediments sampling type. 714 samples of drainage sediments were collected from the Kivi area and analyzed on 63 elements (Ag, Al, As, Au, Ba, B, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, F, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, Ir, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Ru, S, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr) using ICP-MS method. The location of the samples can be seen in Fig. 2.

Raw Data Preparation Methods

Before using raw data the censored and outlier data must be identified and replaced. Censored data is said to be the data among which, due to the high sensitivity limit

of measuring devices, a number of data are found to be smaller than the device sensitivity limit. Such data can make statistical problems, because, firstly, statistical methods require a complete set of non-censored data, and secondly, in some cases, such as anomaly separation from background and relative measurements, the existence of censored data leads to inappropriate evaluations. If the censored data are identified and replaced, the amount of background and intensity of the anomalies will be calculated more accurately [22–25].

As the existence of censored data among geochemical data leads to errors, outlier data also have the same effect on the results. The release of statistics is the point of observation, remote from other observations [26, 27]. Outlier may be due to measurement variability or may indicate experimental error, the latter are sometimes excluded from the dataset [28]. Emissions can cause major problems in the statistical analysis. Outliers can occur randomly in any distribution, but they often indicate either measurement error or that the population has a heavy-tailed distribution [29].

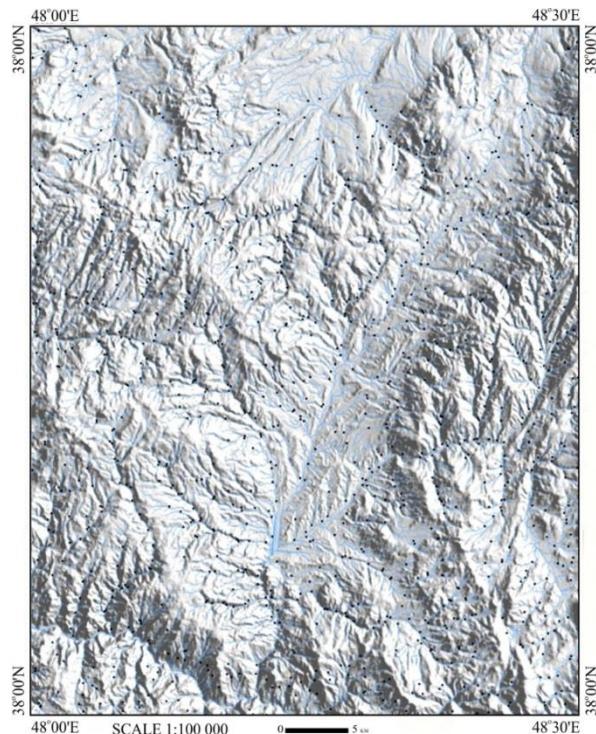


Fig. 2. Location of geochemical samples on Kivi area topography map [30]

Рис. 2. Расположение геохимических точек отбора проб на топографической карте района Киви [30]

Several methods can detect and replace censored and outlier data. In this study, a simple method is used to replace sensor data. In this method, the values lower than sensitivity limit are replaced by $3/4$ of data value. The main problem of this method is that it is by no means influenced by the statistical parameters of the data society and is merely a function of the sensitivity limit of the measurement method [31].

In order to identify and replace the outlier data, the Doerffel method was used [29]. Using this method, a graph for determining the threshold of outlier data values, which is provided for two levels of significance of 5 and 1 % (Fig. 3).

To perform the Doerffel test, the average (\bar{x}) and standard deviation of the data (s) is calculated regardless of the largest amount of data. Then the largest amount of data (x_A) is considered to be outside of the row if it is true in the following equation (1):

$$x_A \geq \bar{x} + s.g. \quad (1)$$

Where «g» is the outlier threshold, which can be calculated from the graph shown in Fig. 3.

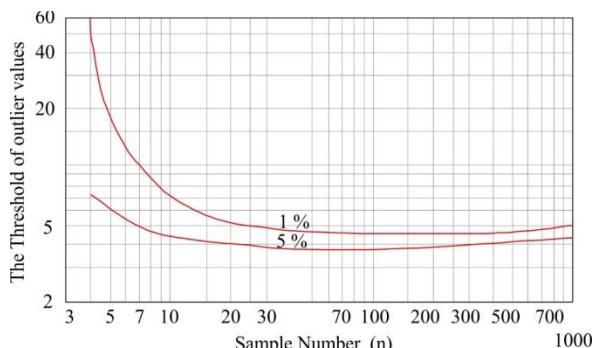


Fig. 3. Threshold of outlier values (g) as a function of the sample number (n) and the level of trust

Рис. 3. Пороговое значение выбросов (g) в зависимости от номера выборки (n) и уровня доверия

K-Means

The K-means algorithm starts with a given value for K (number of classes) and tries to estimate the following cases:

- Finding the points as centers of clusters, in fact, these points are the same average points of each cluster.
- Assigning each sample data to a cluster that data has the smallest distance to the center of that cluster [32]. In the simple form of this method, first, the points are selected randomly as much as needed clusters. Then, the data is assigned to one of these clusters according to the similarity and so, new clusters are obtained [33].
- New centers can be calculated for them in each of iterations by repeating the same steps and averaging of data and again the data can be attributed to new clusters [34].

The important steps of this algorithm are summarized as follows [35]:

1. First, k members randomly are selected as the number of clusters among the n members (k is the number of clusters).
2. Z_j vector is calculated based on equation (2) which represents the center of each class C_j .

$$Z_j = \frac{\sum_{x \in C_j} x}{\#C_j} \text{ for } j = 1, \dots, k. \quad (2)$$

3. In this equation, x represents the vector of a sample which is a member of C_j and $\#C_j$ represents the number of samples which are members of the C_j

class. It should be noted that relation (2) is used to calculate the center of each class during solving and usually, k samples are randomly selected at the start of the algorithm and are considered as the center of each class [9].

4. Computing of the target function of the classification $\{C_1, C_2, \dots, C_k\}$ is based on equation (3) which calculates the total distance of samples from the center of the classes.

$$f(C_1, C_2, \dots, C_k) = \sum_{j=1}^k \sum_{x \in C_j} |X - z_j|^2. \quad (3)$$

5. Minimize the objective function of equation (3) and find the proper classification on the M set with the number k of classes.

To speed up the operation above the authors introduced a software [36–38].

Artificial Neural Network

ANN are a class of flexible non-linear models to simulate biological neural systems. ANN are widely used to solve many complex problems in various fields, including pattern recognition, signal processing, language learning, and etc. Typically, a biological neural system consists of several layers, each of which consists of a large number of neural units (neurons) that can process information in parallel. The models with these features are known as ANN models. A typical neuron structure is shown in Fig. 4.

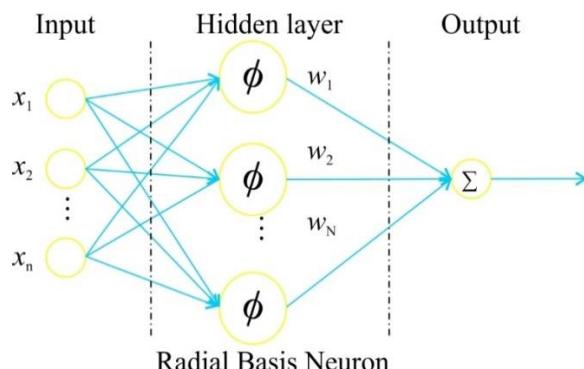


Fig. 4. Typical neuron of radial basis network

Рис. 4. Типичный нейрон радиальной опорной сети

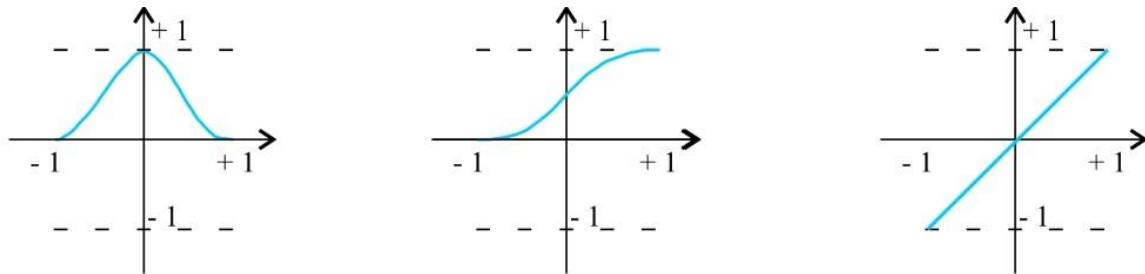
The basic information processing occurs in the following manner: input (P), coming from another neuron are multiplied by their individual weight ($w_{1,i}$), and weighted input connections are combined within the neuron and the displacement member (b_i) is added to the summation in the neuron to increase or decrease the input (n_j) which included in the activation function (Fig. 5).

When these neurons are combined into a neural network, the system goes through a training stage, in which pairs of inputs and outputs are introduced into the network, and the weights of the neurons are changed to make the network.

The outputs match the desired outputs as closely as possible. According to the learning algorithm, several types of neural networks such as Backpropagation Neural Network

(BPNN), Probabilistic Neural Network (PNN) and general regression neural network (GRNN) have been designed in

MATLAB software. Since GRNN method is used in this study, it is therefore described below briefly [41].



Gaussian (Radial basis function)

Fig. 5. Three examples of activation functions [39, 40]

Рис. 5. Три примера функций активации [39, 40]

GRNN is a three-layer supervised network (input, hidden and output layer), where there is one hidden neuron for each training pattern in the hidden layer. A memory-based network that provides estimates of continuous variables and converges to basic surface regression is fast to learn and can model nonlinear functions [39]. It can be thought of as a normalized RBF (Radial Basis Functions) network that has a hidden unit centered in each learning case. These RBF units are usually probability density functions such as Gaussian. The only weights that need to be examined are the RBF block widths. These widths are called «smoothing parameters (r)». The main disadvantage of GRNN is that it cannot ignore irrelevant inputs without major changes to the underlying algorithm. Thus, GRNN is unlikely to be the best choice if there are more than 5 or 6 redundant inputs [42–44].

Regression of the dependent variable Y to the independent variable X is the calculation of the most likely Y value for each X value based on a finite number of possible noisy X dimensions and associated Y values. The X and Y variables are usually vectors. To carry out system identification, it is usually necessary to take some functional form. In the case of linear regression, for example, it is assumed that the output Y is a linear function of the input, and the unknown parameters, a_i , are linear coefficients. The procedure does not have to take a particular functional form. The Euclidean distance (d_i^2) is measured between the input vector and the weights, which are then, scaled using the smoothing coefficient. Output radial exponent basis is negatively weighted distance. The GRNN equations (4), (5) are as follow:

$$d_i^2 = (X - X^i)^T (X - X^i); \quad (4)$$

$$Y(X) = \sum_{i=1 \text{ to } n} \frac{\exp\left(-\frac{d_i^2}{2\sigma^2}\right)}{\sum_{i=1 \text{ to } n} \exp\left(-\frac{d_i^2}{2\sigma^2}\right)}. \quad (5)$$

Grade $Y(X)$ can be visualized as a weighted average of the observed values Y_i , where every observed value is exponentially weighted according to its distance from Euclidean X . $Y(X)$ is simply the sum of the Gaussian distributions, centered on each training sample. In this theory, r denotes a smoothing coefficient and smoothing

optimum coefficient can be determined after several runs in accordance with a mean square error of the estimated values, which should be minimal. This process is called network training. If several iterations go through without improving the mean square error, the smoothing factor is determined to be optimal for this dataset. During production, the smoothing factor is applied to datasets that the network has not previously seen. When applying a mesh to a new dataset, increasing of smoothing factor will decrease the range of the output values. There are no learning parameters in GRNN such as learning rate, momentum, optimal number of neurons in the hidden layer, and learning algorithms like in BPNN. In addition, GRNN has a high evaluation rate relative to BPNN. The GRNN structure has a smoothing factor, the optimal value of which is achieved by trial and error. The smoothing factor should be greater than 0 and can usually range from 0,1 to 1 with acceptable results. The number of neurons in the input layer is the number of entries in the task, and the number of neurons in the output layer corresponds to the number of outputs. The number of neurons in the hidden layer is these training patterns. Since GRNNs evaluate each output independently of the other outputs, GRNNs can be more accurate than BPNNs when there are multiple outputs. GRNNs work by measuring how far a given sample is from the samples in the training set. The network predicted output is the proportional value of all outputs in the training set. The proportion depends on how far the new template from the set of patterns in the training set [45].

Results and discussion

In various studies, such as the research of relationship of altered diorite with magnetite mineral in the Chilean Iron Belt [46] showed that, the relationship between copper and molybdenum of porphyry copper ore, and the relationship between elements of the platinum group of porphyry copper ore, the behavior of elements has been measured relative to each other in various methods. This article is a purely mathematical study and these methods are selected to create a new perspective on the science of behaviorism and estimation of elements in geochemical data. The K-means clustering method is one of the new ones in behavioral measurement and the artificial neural

network method is also emerging in the world. For this reason, we think that the combination of these two methods can be very efficient and attractive. In the current study, k optimum value has been calculated using the K-means method for clustering the drainage sediment data in the Kivi area with three grade value of elements of titanium and zinc (taking into account the coordinates of the sampling points), because the zinc element is important in determining the geochemical halos of the titanium element. Using the coordinates for predicting, transforms our method from a numerical to a structural one and brings our results closer to geological structures.

In this study, two appropriate criteria have been used to calculate the appropriate value of k to determine the number of clusters. The first used benchmark is the $S(i)$ that the number of clusters is changed from 3 to perfect number based on it and then, the obtained results are analyzed to select optimal k using the above benchmark.

An appropriate benchmark has been calculated according to equation (6) for determining optimum k . The obtained classifications are measured based on the benchmark.

$$S(i) = \frac{\text{Min}(\text{Aveg_Between}(i,k)) - \text{Aveg_Within}(i)}{\text{Max}[\text{Aveg_Within}(i), \text{Min}(\text{Aveg_Between}(i,k))]} . \quad (6)$$

In the above equation, $S(i)$ expresses the utility rate of the i^{th} sample in its class, the parameter $\text{Aveg_within}(i)$ represents the average distance between the i^{th} sample and the other samples in that class and the parameter $\text{Aveg_Between}(i,k)$ represents the average distance between the i^{th} sample and the other samples which are members of another class such as k .

The results are analyzed by calculating the utility rate as an average utility. The utility rate varies between -1 and $+1$; as this value approaches to $+1$, the sample is a member of more appropriate classification and as it approaches -1 , it has an inappropriate classification and the zero number means that the presence of the sample is not very important in the current classification or another classification. So, the value of equation (10) is calculated for each sample and then the obtained results are analyzed by calculating the average numbers as the average utility rate of the classification.

The second used benchmark is the quality function. According to the information, the best cluster maximizes the total similarity between the cluster center and all cluster members and minimizes the total similarity between cluster centers. First, a range is determined for the number of clusters to select the best cluster which is between 3 and 10 in this research. Then $p(k)$ is calculated for each value k .

The k value is selected as the optimal number of clusters which maximizes $p(k)$. In this way, the number of clusters can be selected, the distance is maximized between cluster centers and the similarity of cluster centers with the members within each cluster. The quality of clustering results is determined using k clusters according to the equations (7)–(12) [43]:

$$O = \{c^n | n = 1, \dots, k\}; \quad (7)$$

$$O^n = \{c_i | i = 1, \dots, \|T^c - O\|\}; \quad (8)$$

$$\rho(k) = \frac{1}{k} \sum_{n=1}^k \left(m_i n \left\{ \frac{\eta_n + \eta_m}{\delta_{nm}} \right\} \right); \quad (9)$$

$$\eta_n = \frac{1}{\| \sigma^n \|} \sum_{c_i \in O^n} \text{Sim}(c_j, c^n); \quad (10)$$

$$\eta_m = \frac{1}{\| \sigma^m \|} \sum_{c_i \in O^m} \text{Sim}(c_j, c^m); \quad (11)$$

$$\delta_{nm} = \text{Sim}(C^n, C^m). \quad (12)$$

In these equations, O is the set of cluster centers; C^n is the center of clusters; O^n is the set of elements which has not been selected as cluster centers; T^c is the set of all elements which is clustered; η_n is the average similarity between the center of the cluster C^n and all the cluster elements of O^n ; η_m is the average similarity between the center of the cluster C^m and all the elements of the cluster O^m , and δ_{nm} is defined as the similarity of C^n and O^m [44].

The monitoring of Ti and Zn elements relative to each other

In order to study the behavior of the elements relative to each other, the cluster profile and the utility rate of each sample were determined in pair for classifications $k=3$ and $k=20$ for the elements of titanium and zinc, and the results of the utility rate of the classes have been compared, the best class is determined according to the utility rate of the classes, and then the centers of the clusters of each class are determined according to it.

As the Fig. 6 shows, class 6 is selected as the best one according to the class profile diagrams and the utility rates of best class for the two Ti and Zn elements, since if the utility factor is close to 1, the samples are more correctly located in the class. According to the diagram, the little negative values are also found in this classification.

The utility rate average in this classification is equal to 0,6964 which is greater than the average utility rate of other classes.

The value of k has been increased to 100 due to the changes in the utility rates and to ensure the results, but the utility rate has not exceeded the rate of the best classification of each class, and it has decreased for more than 20.

The diagram of validation value $S(i)$ can be shown in Fig. 6 based on changing the number of clusters to select the optimal cluster number which is easier to compare. In other words, a cluster is selected as the optimal number of clusters which has the highest value of $S(i)$. Fig. 7 shows the value of $S(i)$ for two elements of Ti and Zn which has the highest value in the cluster 6.

Also, the proper number of clusters is determined according to the quality function and using the value of $p(k)$. The value of $p(k)$ has been calculated using the equation (6) for different k values to determine the number of clusters. As it is stated, the maximum value of $p(k)$ represents the proper number of clusters. Table 1 shows the values of $p(k)$ corresponding to the number of clusters. The highest value is 0,6845 in monitoring the two elements of Ti and Zn. Consequently, the most suitable number of clusters is 6 and therefore the number of clusters is 4 for two elements of Ti and Zn with location of the samples. As can be seen, the proper number of clusters is obtained from the quality function which is consistent with the standard results of $S(i)$.

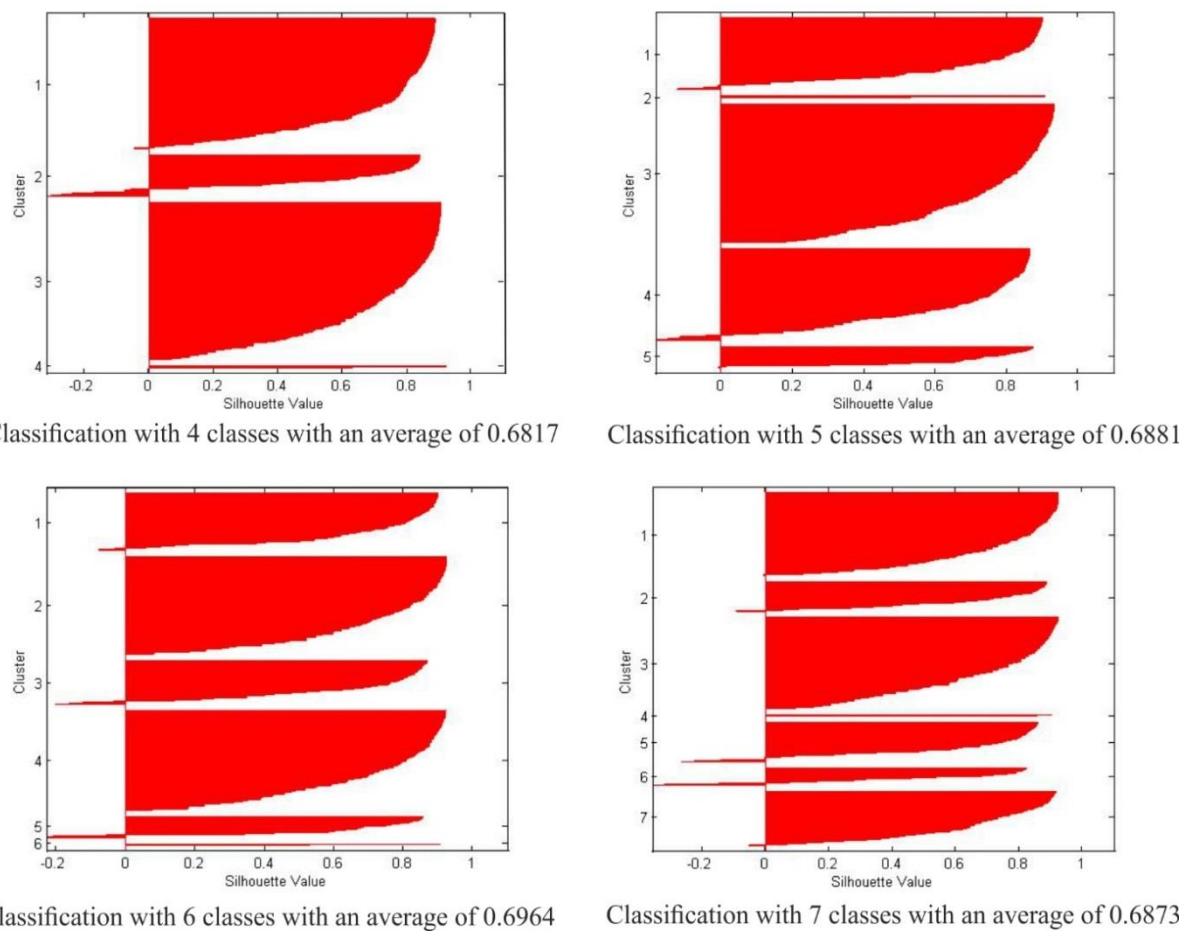


Fig. 6. Profile of clusters and utility rates from 4 to 7 classes related to two elements of Ti and Zn
Рис. 6. Профиль кластеров и коэффициенты полезности с 4 по 7 классы, относящиеся к двум элементам Ti и Zn

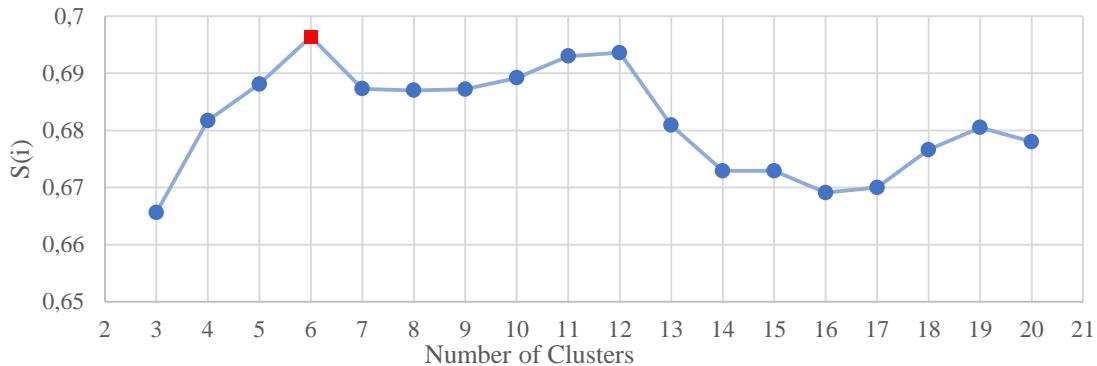


Fig. 7. Validation of $S(i)$ value based on the number of clusters (Ti and Zn)
Рис. 7. Проверка значений $S(i)$ на основе количества кластеров (Ti и Zn)

Based on the classification shown in Fig. 8 due to the behavior of Ti relative to Zn, Ti increases at Zn growth, for this reason, we see the direct relationship of these elements. The fitted line equation is $Y=0,0132X+6,717$ and the correlation coefficient of the equation fitted to the center of the classes is equal to $R^2=0,9774$.

Investigating the Ti behavior regarding the grade of Zn and coordinates

Therefore, in order to obtain center characteristics of classes, all input values must be in a standard interval to

prevent the error in calculations and obtain accurate estimation value given the fact that coordinates are considered as input features besides the grade of Ti and Zn and the interval of coordinates variation and grade values are different (Fig. 9, 10). For this reason, all inputs were selected in the interval [1, 0] using equation (13).

The characteristics of cluster centers are given with Forth classes in Table 2.

$$X_{\text{norm}} = \frac{X - X_{\min}}{X_{\max} - X_{\min}}. \quad (13)$$

Table 1. Values of $p(k)$ for the number of different clusters

Таблица 1. Значения $p(k)$ для количества различных кластеров

$p(k)$	Number of clusters	Elements
0,4337	3	Ti-Zn
0,5298	4	
0,5898	5	
0,6845	6	
0,5146	7	
0,5674	8	
0,5390	9	
0,5252	10	
0,6053	3	
0,7423	4	
0,6709	5	According to the location of the samples
0,6625	6	
0,6584	7	
0,6314	8	
0,6125	9	
0,6033	10	

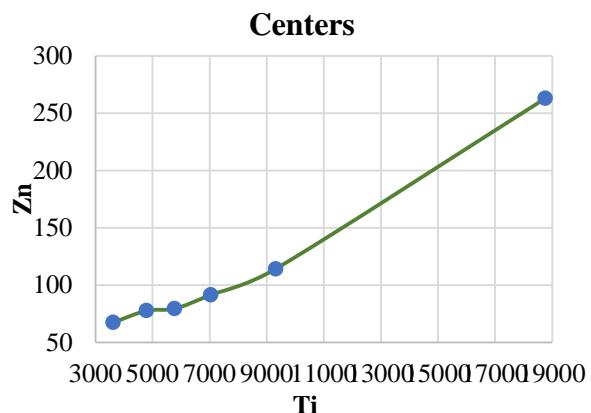
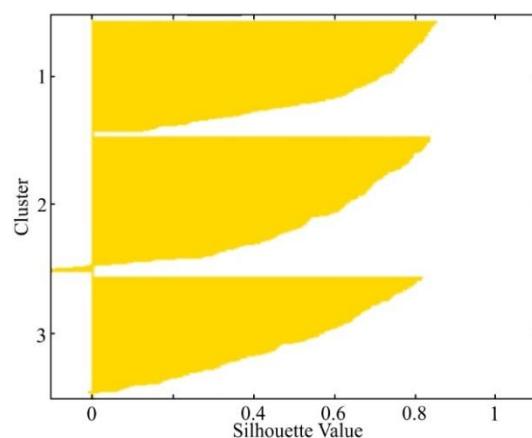
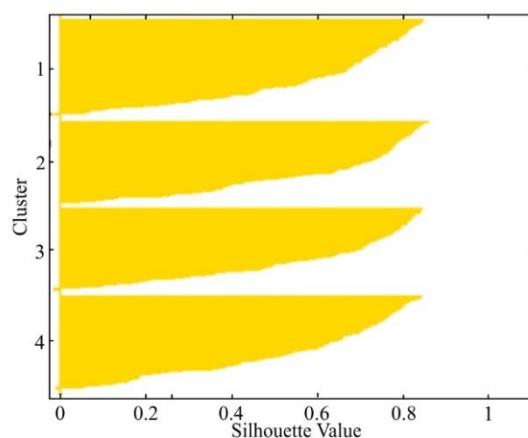


Fig. 8. The best line fitted to the centers of classes per six classes for Ti and Zn elements

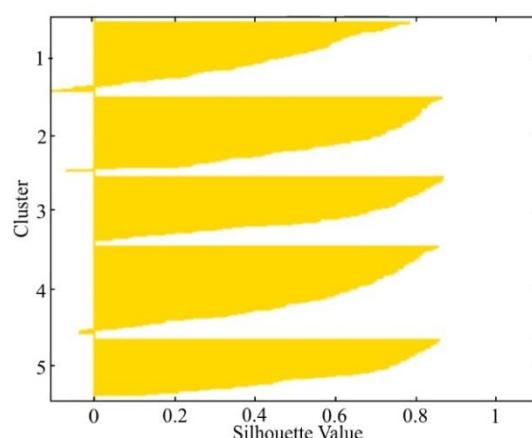
Рис. 8. Лучшая линия, подходящая к центрам классов по шести классам для элементов Ti и Zn



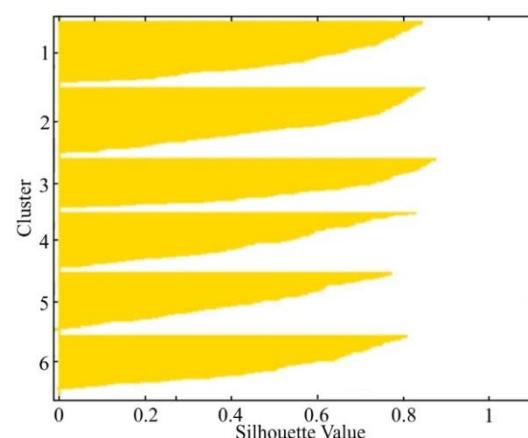
Classification with 3 classes with an average of 0.5617



Classification with 4 classes with an average of 0.582



Classification with 5 classes with an average of 0.5578



Classification with 6 classes with an average of 0.5349

Fig. 9. Profile of clusters and utility rates from 3 to 6 classes of Ti and Zn (with coordinates)

Рис. 9. Профиль кластеров с 3 по 6 классы Ti и Zn (с координатами)

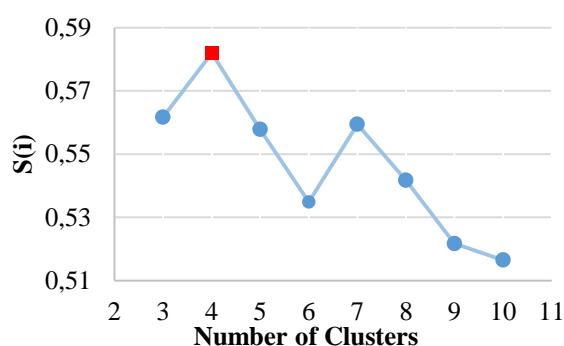


Fig. 10. Change in the validation of $S(i)$ value based on the number of clusters (for Ti and Zn elements with coordinates)

Рис. 10. Изменение значения проверки $S(i)$ в зависимости от количества кластеров (для элементов Ti и Zn с координатами)

Table 2. Normalized characteristics of cluster centers

Таблица 2. Нормированные характеристики кластерных центров

Length	Width	Zn	Ti	Class
1	0,105046	0,874296	0,09511	First
0,087734	0	1	0	Second
0,899769	1	0,709867	1	Third
0	0,824349	0	0,338263	Forth

The prediction of the titanium grade

In this section, a relationship between Ti and Zn and coordinates using GRNN that is a type of ANN has been determined according to the length and width of the samples selected from all samples, so that the elements grade can be estimated using obtained relationship.

The titanium value is introduced to the Matlab 2014 as an output variable and the values of zinc and length, and width of the points are introduced as input variables. The ratio of training data to experimental (test) data is 30 % which are randomly selected from all data.

The regression method with the K-means cluster centers was used to predict Ti. For the multi-variable regression (equation (10)) in the SPSS software according to the length and width of the samples selected from cluster centers, so that the element grade can be estimated using obtained relationship.

The titanium K-means cluster centers value is introduced to the SPSS software as a dependent variable and the cluster centers values of zinc and length, and width of the points are introduced as independent variables. Then, the results of Table 3 were reported as characteristics and multi-variable regression coefficients of equation (14) were calculated.

The estimation with all samples

Due to the need to determine the optimal radius of estimation in this method, different values from 0 to 1 were selected experimentally. The optimal value of 0,015 was selected for the impact radius.

Fig. 11 shows the estimated continuous line and actual point scores in the training data. Also, Fig. 12 shows the same thing on test data.

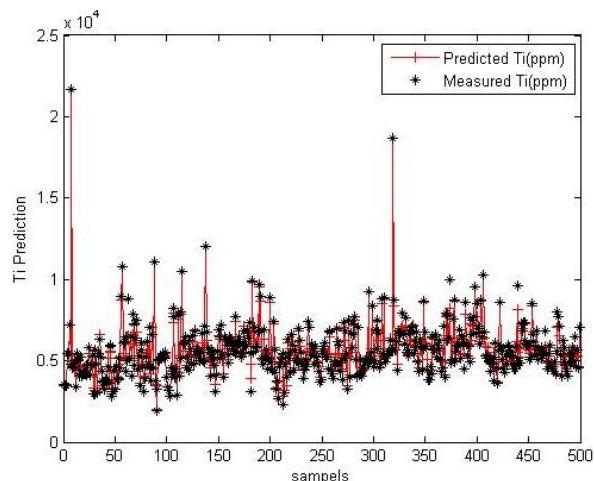


Fig. 11. Titanium estimation line with real values in training data

Рис. 11. Линия оценки Ti с реальными значениями в обучающих данных

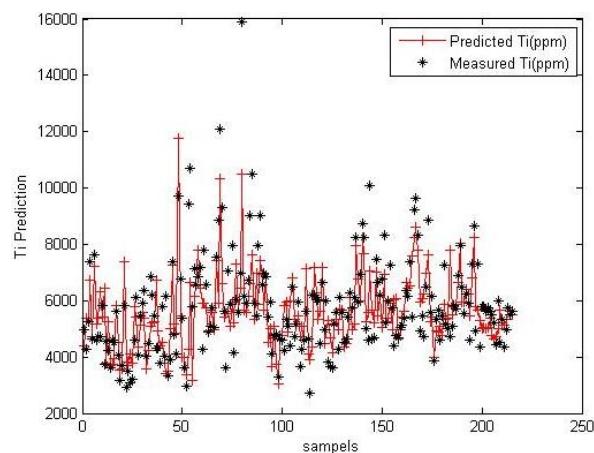


Fig. 12. Titanium estimation line with real values in test data

Рис. 12. Линия оценки Ti с реальными значениями в тестовых данных

In the better view of the estimate accuracy, the estimated values versus the actual ones in two categories of educational and experimental data are given in Fig. 13, 14, respectively. The accuracy of these estimates in educational data was set at 0,97 and for experimental data at 0,73.

The estimation with K-means cluster centers

The formula of the multiple regression line is determined (equation (14)) according to the coefficients in Table 3.

$$y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + b. \quad (14)$$

Table 3. Regression coefficient

Таблица 3. Коэффициент регрессии

a_1	a_2	a_3	b
-0,0089	-0,0811	399,22	318994

$$Ti = -0,0089X - 0,0811Y + 399,22Zn + 318994. \quad (15)$$

The obtained R-value represents a parabola equation that the regression model has been able to explain the variations in terms of y (titanium). Here, the R-value is 70

and therefore, 70 % of variations of titanium values are due to Xs (i. e. Zn, length and width of the sampling points). To validate the titanium grade estimation based on the obtained equation (15), a number of actual data should be compared with the values obtained from the equation to measure the accuracy of the estimator. Therefore, 30 % of the samples are randomly separated before the multi-variable regression based on the values

of the Zn element and the length and width of the sampling points and replacing it in equation (15). Then the values of the element Ti are estimated and compared with its actual values according to the samples. The results are shown in Fig. 15 as a dispersion diagram. Fig. 15 shows the correlation between the real and estimated grades with a correlation coefficient of 51 % which indicates the relative accuracy of the used method.

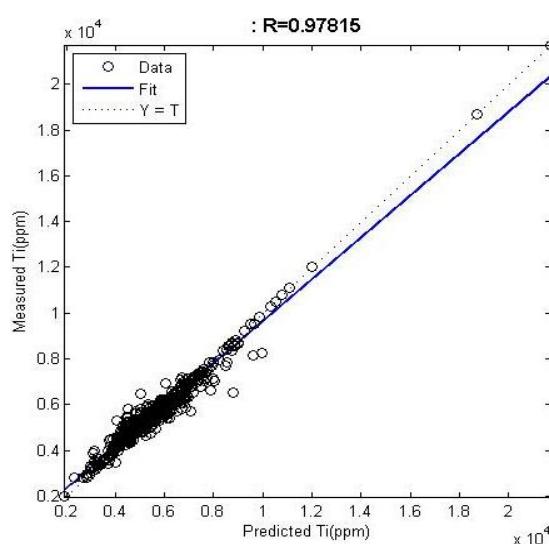


Fig. 13. Estimated vs. actual data (test)

Рис. 13. Расчетные и фактические данные (тест)

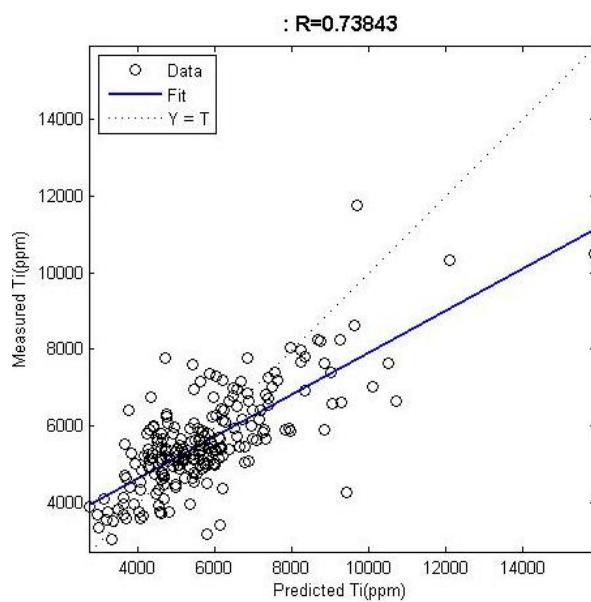


Fig. 14. Estimated vs. actual data (training)

Рис. 14. Расчетные и фактические данные (обучение)

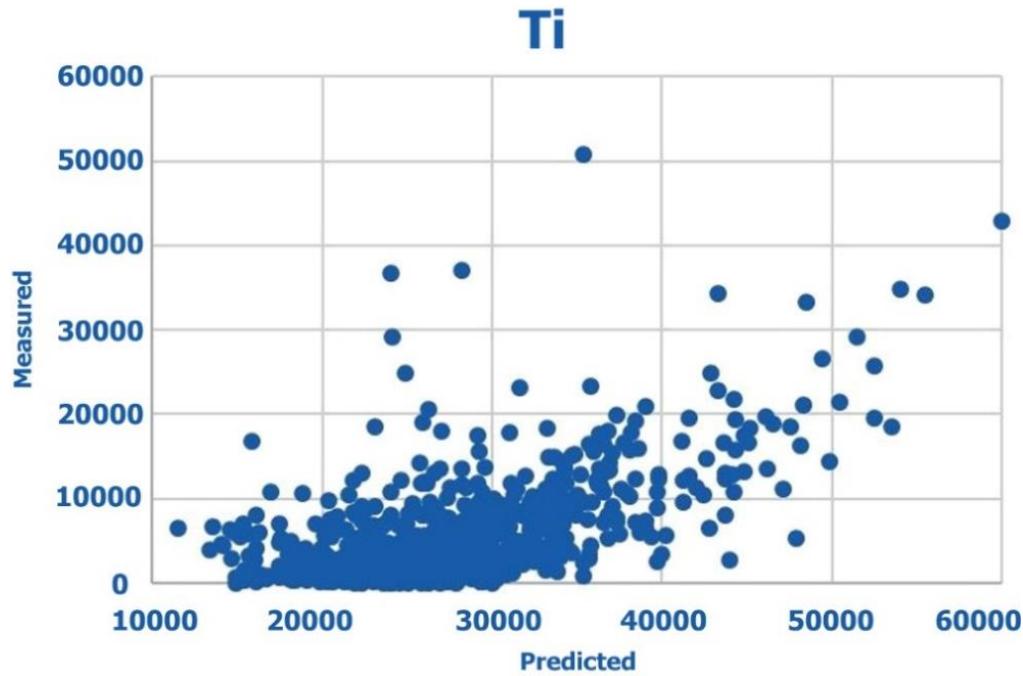


Fig. 15. Estimated versus actual value of Ti

Рис. 15. Расчетное значение Ti по сравнению с фактическим значением

Considering the actual titanium amount with the Kriging method, the area map (Fig. 16) is drawn to compare with the resulting map with the grades obtained

from equation (12) (Fig. 17). The point of these maps is the normalization of all of the parameters. For this reason, it can only be used visually for the accuracy of the estimation.

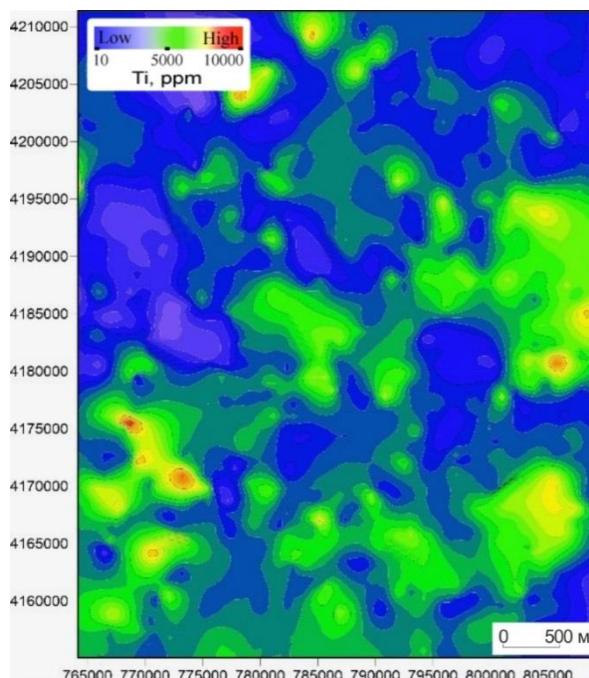


Fig. 16. Schematic representation of actual Ti grades with the Kriging method on the map

Рис. 16. Схематическая карта аномалий фактического содержания Ti по методу Кригинга

Conclusion

The relationship between the elements Ti and Zn was determined using this K-means method, taking into account latitude and longitude samples taken to more accurately assess the appearance and extent of geochemical halos in the study area. According to the results obtained during processing of these elements, a regression equation was drawn up to estimate the titanium content based on three parameters: Zn content, the length and width of the sampling points, the correlation coefficient. According to the K-means cluster centers and artificial neural network, the Ti element grade was

REFERENCES

- Osterholt V., Dimitrakopoulos R. Simulation of orebody geology with multiple-point geostatistics – application at Yandi Channel Iron Ore Deposit, WA, and implications for resource uncertainty. *Advances in Applied Strategic Mine Planning*. Cham, Springer International Publ., 2018. pp. 335–352.
- Ozkan E., Iphar M., Konuk A. Fuzzy logic approach in resource classification. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 2019, vol. 33, no. 3, pp. 183–205.
- Alahgholi S., Shirazy A., Shirazi A. Geostatistical studies and anomalous elements detection, Bardaskan Area, Iran. *Open Journal of Geology*, 2018, vol. 8, no. 7, pp. 697–710.
- Khakmardan S., Shirazi A., Shirazy A., Hosseingholi H. Copper oxide ore leaching ability and cementation behavior, mesgaran deposit in Iran. *Open Journal of Geology*, 2018, vol. 09, no. 8, pp. 841–858.
- Carranza E.J.M., Zuo R. Introduction to the thematic issue: analysis of exploration geochemical data for mapping of anomalies. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 183–185.
- Shirazy A., Shirazi A., Ferdossi M.H., Ziaii M., Adel S., Aref S. Mohammad H.F., Mansour Z. Geochemical and geostatistical studies for estimating gold grade in tarq prospect area by k-means clustering method. *Open Journal of Geology*, 2019, vol. 9, no. 6, pp. 306–326.
- Shirazi A., Shirazy A., Karami J. Remote sensing to identify copper alterations and promising regions, Sarbishe, South Khorasan, Iran. *International Journal of Geology and Earth Sciences*, 2018, vol. 4, no. 2, pp. 36–52.
- Abbas S., Rahimi G.H., Najmodini M. Recognition of Cu-porphry mineralization areas by using one and multivariate integration methods on drainage geochemical data in Ghale Askar area, Kerman province. *Journal of Analytical and Numerical Methods in Mining Engineering*, 2013, vol. 3, no. 6, pp. 69–82.
- Ghannadpour S.S., Hezarkhani A., Farahbakhsh E. An investigation of Pb geochemical behavior respect to those of Fe and Zn based on k-Means clustering method. *Journal of Tethys*, 2013, vol. 1, no. 4, pp. 291–302.
- Malyszko D., Wierzchon S.T. Standard and genetic k-means clustering techniques in image segmentation. *6th International Conference on Computer Information Systems and Industrial Management Applications (CISM'07)*. NW Washington, United States, 2007. pp. 299–304.
- Abolhassani B., Salt J. A simplex K-means algorithm for radio-port placement in cellular networks. *Canadian Conference on Electrical and Computer Engineering*. Canada, University of Saskatchewan, 2005. pp. 2117–2121.
- Chen T.-W., Chien S.-Y. Bandwidth adaptive hardware architecture of K-Means clustering for intelligent video processing. *IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing*. Taipei, Taiwan, 2009. pp. 573–576.

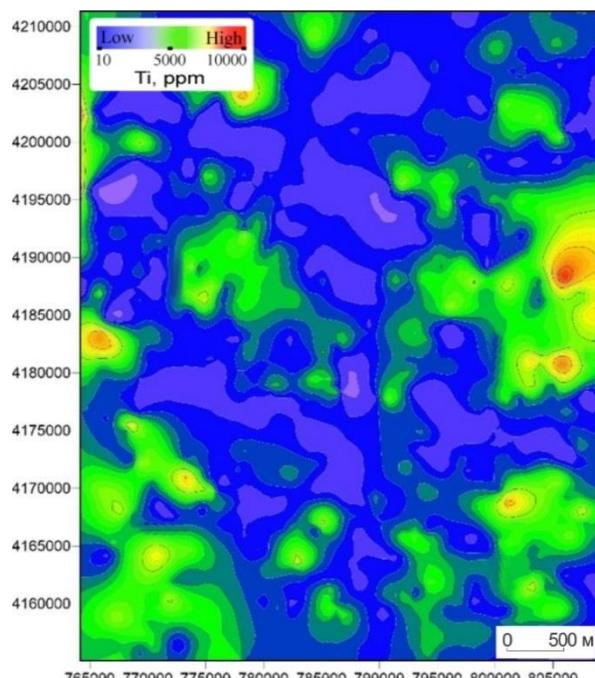


Fig. 17. Schematic representation of predicated Ti grades on the map

Рис. 17. Схематическая карта распространения предполагаемых классов Ti

predicted and the correlation coefficient was reported 0,51. Both methods produce the desired results, but the artificial neural network method has more accurate data. Schematic maps of the initial and predicted Ti content were constructed. The results of the study can be used in the course of geological exploration to forecast and identify new promising areas.

The research was financially supported by the RFBR grant no. 18-45-700019 and within the framework of a Competitive-ness Enhancement Program Grant at Tomsk Polytechnic University.

13. Yang J., Zhuang Y., Wu F. ESVC-based extraction and segmentation of texture features. *Computers & Geosciences*, 2012, vol. 49, pp. 238–247.
14. Mora J.L., Armas-Herrera C.M., Guerra J.A., Rodríguez-Rodríguez A., Arbelo C.D. Factors affecting vegetation and soil recovery in the Mediterranean woodland of the Canary Islands (Spain). *Journal of Arid Environments*, 2012, vol. 87, pp. 58–66.
15. Meshkani S.A., Mehrabi B., Yaghoubpur A., Alghalandis Y.F. The application of geochemical pattern recognition to regional prospecting: a case study of the Sanandaj–Sirjan metallogenic zone, Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 2011, vol. 108, no. 3, pp. 183–195.
16. Sfidari E., Kadkhodaie-Ikhchi A., Najjari S. Comparison of intelligent and statistical clustering approaches to predicting total organic carbon using intelligent systems. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, vol. 86–87, pp. 190–205.
17. Isaeva E.R., Voroshilov V.G., Timkin T.V., Mansour Ziaii. Geochemical criteria to identify reservoirs and to forecast their oil and gas content in terrigenous deposits in Pur-Tazovskoy oil-bearing field. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 4, pp. 132–141. In Rus.
18. Wegner T., Hussein T., Hämeri K., Vesala T., Kulmala M., Weber S. Properties of aerosol signature size distributions in the urban environment as derived by cluster analysis. *Atmospheric Environment*, 2012, vol. 61, pp. 350–360.
19. Shirazy A., Ziaii M., Hezarkhani A., Timkin T. Geostatistical and remote sensing studies to identify high metallogenic potential regions in the Kivi area of Iran. *Minerals*, 2020, vol. 10, pp. 1–25.
20. *Geological Report of Kivi 1:100000 sheet*. Tehran, GSI, IRAN, 2006. In Persian.
21. Zohrab E. *Geological Map of Kivi 1:100000 (on scale), Sheet 5665*. Geological Survey and Mineral Exploration of Iran (GSI). Tehran, GSI, IRAN, 2006. In Persian.
22. *Geochemical map of Kivi 1:100000 (on scale)*. Tehran, GSI, IRAN, 2006. In Persian.
23. Hassaniak A.A., Sharafeddin M. *Exploration Data Analysis*. Tehran, Iran, Tehran University Press, 2005. Vol. 1, 352 p. In Persian.
24. Timkin T., Voroshilov V., Yanchenko O., Suslov J., Korotchenko T. Geology, geochemistry and gold-ore potential assessment within Akimov ore-bearing zone (the Altai Territory). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2016, vol. 43, pp. 1–5.
25. Timkin T., Voroshilov V., Askanakova O., Cherkasova T., Chernyshov A., Korotchenko T. Estimating gold-ore mineralization potential within Topolninsk ore field (Gorny Altai). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2015, vol. 27, pp. 1–5.
26. Ziaii M., Safari S., Timkin T.V., Voroshilov V., Yakich T. Identification of geochemical anomalies of the porphyry–Cu deposits using concentration gradient modelling: a case study, Jebal-Barez area, Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 2019, vol. 199, pp. 16–30.
27. Grubbs F.E. Procedures for detecting outlying observations in samples. *Technometrics*, 1969, vol. 11, no. 1, pp. 1–21.
28. Madala G.S. *Introduction to Econometrics*. 2nd ed. New York, NY, USA, Maxmillian Publ. Company, 1992. 631 p.
29. Kalisch M., Michalak M., Sikora M., Wróbel Ł., Przystalka P. Influence of outliers introduction on predictive models quality. *Proc. of the 12th International Conference, BDAS 2016*. Ustroń, Poland, 2016. Vol. 613, pp. 79–93.
30. Shirazi A., Shirazy A., Saki S., Hezarkhani A. Geostatistics studies and geochemical modeling based on core data, sheytoor iron deposit, Iran. *Journal of Geological Resource and Engineering*, 2018, vol. 6, pp. 124–133.
31. Hassani Pak A.A. *Geostatistical*. 5th ed. Tehran, University of Tehran press, 2013. 328 p. In Persian.
32. Shirazy A., Shirazi A., Hezarkhani A. Predicting gold grade in Tarq 1:100000 geochemical map using the behavior of gold, Arsenic and Antimony by K-means method. *Journal of Minerals Resources Engineering*, 2018, vol. 2, no. 4, pp. 11–23.
33. Zhou S., Zhou K., Wang J., Yang G., Wang S. Application of cluster analysis to geochemical compositional data for identifying ore-related geochemical anomalies. *Frontiers of Earth Science*, 2018, vol. 12, no. 3, pp. 491–505.
34. Jain A.K. Data clustering: 50 years beyond K-means. *Pattern Recognition Letters*, 2010, vol. 31, no. 8, pp. 651–666.
35. Saha S., Bandyopadhyay S. A generalized automatic clustering algorithm in a multiobjective framework. *Applied Soft Computing*, 2013, vol. 13, no. 1, pp. 89–108.
36. Hezarkhani A., Ghannadpour S.S. *Geochemical behavior investigation based on K-means clustering: basics, concepts and case study*. Tehran, LAP LAMBERT Academic Publ., 2015. 60 p.
37. Mahvash M.N., Hezarkhani A. Estimation of grade gold in khooni deposit using the behavior of gold, arsenic and antimony elements by clustering k-means method. *Journal Analytical and Numerical Methods in Mining Engineering*, 2015, vol. 5, no. 10, pp. 77–92. In Persian.
38. Shirazy A., Shirazi A., Saki S., Hezarkhani A. Introducing a software for innovative neuro-fuzzy clustering method named NFCMR. *Global Journal of Computer Sciences: theory and research*, 2018, vol. 8, no. 2, pp. 62–69.
39. Specht D.F. A general regression neural network. *IEEE Trans. Neural Networks*, 1991, vol. 2, no. 2, pp. 568–576.
40. Beale M.Y., Hagan M.T., Demuth H.B. *Neural network toolbox user's guide*. Natick, The MathWorks, 2010, 846 p.
41. Rooki R. Application of general regression neural network (GRNN) for indirect measuring pressure loss of Herschel–Bulkley drilling fluids in oil drilling. *Measurement*, 2016, vol. 85, pp. 184–191.
42. Grosan C., Abraham A. *Artificial Neural Networks*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011. pp. 281–323.
43. Menard J.J. Relationship between altered pyroxene diorite and the magnetite mineralization in the Chilean Iron Belt, with emphasis on the El Algarrobo iron deposits (Atacama region, Chile). *Mineralium Deposita*, 1995, vol. 30, pp. 268–274.
44. Xu L., Bi X., Hu R., Zhang X., Su W., Qu W., Hu Z., Tang Y. Relationships between porphyry Cu–Mo mineralization in the Jinshajiang–Red River metallogenic belt and tectonic activity: Constraints from zircon U–Pb and molybdenite Re–Os geochronology. *Ore Geology Reviews*, 2012, vol. 48, pp. 460–473.
45. Shin H.W., Sohn S.Y. Segmentation of stock trading customers according to potential value. *Expert Systems with Applications*, 2004, vol. 27, no. 1, pp. 27–33.
46. Tarkian M., Stribrný B. Platinum-group elements in porphyry copper deposits: a reconnaissance study. *Mineralogy and Petrology*, 1999, vol. 65, pp. 161–183.

Received: 23 December 2020.

Поступила 23.12.2020.

Information about the authors

Adel Shirazy, PhD, assistant, Shahrood University of technology.

Mansour Ziaii, PhD, associate professor, Shahrood University of Technology.

Ardeshir Hezarkhani, PhD, full professor, Mining Engineering Department, Amirkabir University of Technology.

Timofey V. Timkin, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Valery G. Voroshilov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 550.4+550.84.09

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ТИТАНА И ЦИНКА НА ОСНОВЕ МЕТОДА К-СРЕДНИХ И ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ НОВЫХ ПЛОЩАДЕЙ, РЕГИОН КИВИ, ИРАН

Адель Ширази¹,
Adel.shirazy@shahroodut.ac.ir

Мансур Зиаии¹,
mziaii@shahroodut.ac.ir

Ардешир Хезархани²,
Ardehez@aut.ac.ir

Тимкин Тимофей Васильевич³,
timkin@tpu.ru

Ворошилов Валерий Гаврилович³,
v_g_v@tpu.ru

¹ Шахрудский технологический университет,
Иран, 3619995161, Шахруд, Болвар Данешка.

² Технологический университет им. Амир Кабира (Тегеранский политехнический институт),
Иран, 1591634311, Тегеран, Авеню Хафеза.

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность. Это первые геохимические исследования в горнорудном районе Киви. Они необходимы в виду возможного наличия в районе перспективных месторождений титана и цинка. Сложность геологического строения определяет необходимость применения нетрадиционных методов исследования и прогнозирования – искусственных нейронных сетей и методов кластеризации – для оценки поведения химических элементов.

Цель заключается в определении геохимического поведения Ti и Zn для прогнозирования новых рудоносных площадей и перспективных участков.

Объект: район Киви в провинции Ардебиль, Иран (Иранский Азербайджан), геохимическая карта масштаба 1:100000.

Методы. Исходными данными послужили отобранные пробы из донных отложений района Киви, которые были проанализированы методом ICP-MS. Интерпретация геохимических данных проводилась с использованием одномерных и многомерных статистических методов, включая кластеризацию методом K-средних. Содержания Ti также были предсказаны с использованием искусственных нейронных сетей.

Результаты. Согласно результатам, полученным в процессе обработки геохимических данных, было составлено уравнение регрессии, которое представляет собой функцию для оценки содержания титана на основе трех параметров: содержания цинка, длины и ширины точек отбора проб, коэффициента корреляции. Согласно результатам исследования, были предсказаны концентрации Ti; коэффициент корреляции между исходными и предсказанными значениями составил 0,51. Метод искусственных нейронных сетей дает более точные данные, чем кластеризация методом K-средних. Были построены схематические карты исходных и предсказанных содержаний Ti. Результаты исследования можно использовать в процессе проведения геологоразведочных работ для прогнозирования и выявления новых перспективных площадей.

Key words:

Титан, цинк, регион Киви, метод кластеризации K-средних, искусственные нейронные сети, предсказание концентраций элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-45-700019) и в рамках гранта Программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

Информация об авторах

Ширази А., PhD, ассистент Шахрудского технологического университета.

Зиаии М., PhD, доцент Шахрудского технологического университета.

Хезархани А., PhD, профессор Технологического университета им. Амир Кабира (Тегеранский политехнический институт).

Тимкин Т.В., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ворошилов В.Г., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

УДК 622.276.6

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДОБЫЧИ НЕФТИ ИЗ НИЖНЕМЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ГОРЯЧЕИСТОЧНЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Бакраев Мубарик Мовлаевич¹,
mubarik@yandex.ru

Булюкова Флюра Зиннатовна²,
flura2003@mail.ru

Думлер Елена Борисовна²,
dumler08@mail.ru

Дельбиев Айнди Сайдиевич¹,
Ayndi.delbiev@mail.ru

¹ Грозненский государственный нефтяной технический университет им. академика М.Д. Миллионщика, Россия, 364902, г. Грозный, пр. им. Х.А. Исаева, 100.

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Актуальность. На современном этапе перед нефтедобывающей отраслью стоят серьезные задачи по поиску новых эффективных технологий для повышения нефтеотдачи пластов. В процессе разработки нижнемеловой залежи нефти наблюдается тенденция значительного снижения дебита скважин за счет отложений в насосно-компрессорных трубах трудно-растворимых асфальто-смолистых веществ. С падением дебита, давления и температуры интенсивность отложений, в том числе кольматирующих элементов в призабойной зоне пласта, увеличивалась. В статье решается задача подбора эффективного способа обработки призабойной зоны с целью повышения интенсификации добычи и увеличения нефтеотдачи пласта за счет более полной ее очистки от трудноудаляемых кольматирующих отложений.

Основной целью исследования является определение наиболее эффективного способа обработки терригенных коллекторов нижнемеловых залежей для воздействия на скелет горной породы, образующей коллектор, и защиты от кольматирующих отложений.

Объект: Горячейисточненское месторождение, расположенное на восточном окончании Терского хребта Грозненского района Чеченской республики. Месторождение многопластовое. В разработке и эксплуатации пребывали миоценовая, верхнемеловая, альбская, альб-аптская и барремская залежи. Наиболее крупные объекты связаны с верхнемеловыми и альб-аптскими отложениями нижнего мела. Миоценовая залежь практически выработана. Альбская и барремская залежи недоразведаны и эксплуатируются единичными скважинами. Продуктивные отложения альб-аптской залежи характеризуются сравнительно низкими коллекторскими свойствами.

Методы: исследование различных технологических методов воздействия на призабойную зону пласта скважины.

Результаты. С целью интенсификации добычи и увеличения нефтеотдачи пласта предлагается производить обработку терригенных коллекторов нижнего мела органическими растворителями РИНГО-ГКС, РИНГО-СКС и МКС. Экспериментальные обработки в скважинах показали эффективность воздействия на призабойную зону и полную её очистку от кольматирующих отложений.

Ключевые слова:

Интенсификация добычи нефти, асфальто-смолистые парафинистые отложения, кольматирующие элементы, нижнемеловая залежь, призабойная зона пласта.

Введение

Горячейисточненское месторождение расположено на восточном окончании Терского хребта, в пятнадцати километрах к северу от города Грозный Грозненского района Чеченской республики. В процессе разработки нижнемеловой залежи нефти дебиты по скважинам изменялись в широком диапазоне – от 180 до 200 т/сут. Изменение дебита и устьевого давления происходило в основном за счет отложений в насосно-компрессорных трубах труднорасторимых асфальто-смолистых веществ (АСВ). С падением дебита, устьевых давлений и температур интенсивность отложений увеличивалась. На современном этапе перед нефтедобывающей отраслью Чеченской республики

стоят серьезные задачи по поиску новых эффективных технологий по повышению нефтеотдачи пластов [1, 2].

Характеристика исследуемого объекта

Многопластовое месторождение Горячейисточненское открыто в середине прошлого века. В разработке и пробной эксплуатации пребывали миоценовая, верхнемеловая, альб-аптская, альбская и барремская залежи нижнего мела. Наиболее крупные объекты связаны с верхнемеловыми и альб-аптскими отложениями нижнего мела. Миоценовая залежь практически выработана. Альбская и барремская залежи недоразведаны и эксплуатируются единичными скважинами.

Из эксплуатационных объектов – залежей нефти, отобрано: альбский – 30,9 тыс. т нефти, жидкости – 33,5 тыс. т и газа – 12,6 млн Нм³, текущий коэффициент нефтеизвлечения составляет 0,281, коэффициент использования извлекаемых запасов нефти – 56,2 %; альб-аптский – 1072,0 тыс. т нефти, жидкости – 1209,0 тыс. т и газа – 406,3 млн Нм³, текущий коэффициент нефтеизвлечения составляет 0,143, коэффициент использования извлекаемых запасов нефти – 28,7 %; барремский – 42,7 тыс. т нефти, жидкости – 43,2 тыс. т и газа – 17,1 млн Нм³, текущий коэффициент нефтеизвлечения составляет 0,063, коэффициент использования извлекаемых запасов нефти – 12,6 %. Распределение скважин по суммарной добыче нефти (рис. 1) нижнемеловой залежи представлено в табл. 1.

Начиная с 1994 г., в связи с военными событиями, была нарушена режимная эксплуатация скважин до

полной их остановки. С 1994 по 2004 гг. весь фонд скважин практически бездействовал. За этот период разработки нижнемеловых залежей нефти систематические замеры пластового давления по скважинам не проводились. Малое количество замеров пластового давления залежи не позволяло проследить динамику его изменения во времени.

С 2002 г. начался период послевоенного восстановления нефтяной промышленности Чечни, и нижнемеловые залежи нефти были вновь введены в эксплуатацию. В связи с недостаточной информацией о характеристиках пласта и гидродинамической системы в целом динамика изменения пластового давления в залежи определяется расчетным путем с использованием уравнений В.Н. Щелкачева [3] и материально-го баланса расхода упругой энергии, а также фактических показателей по состоянию отбора жидкости и кратковременной закачки воды.

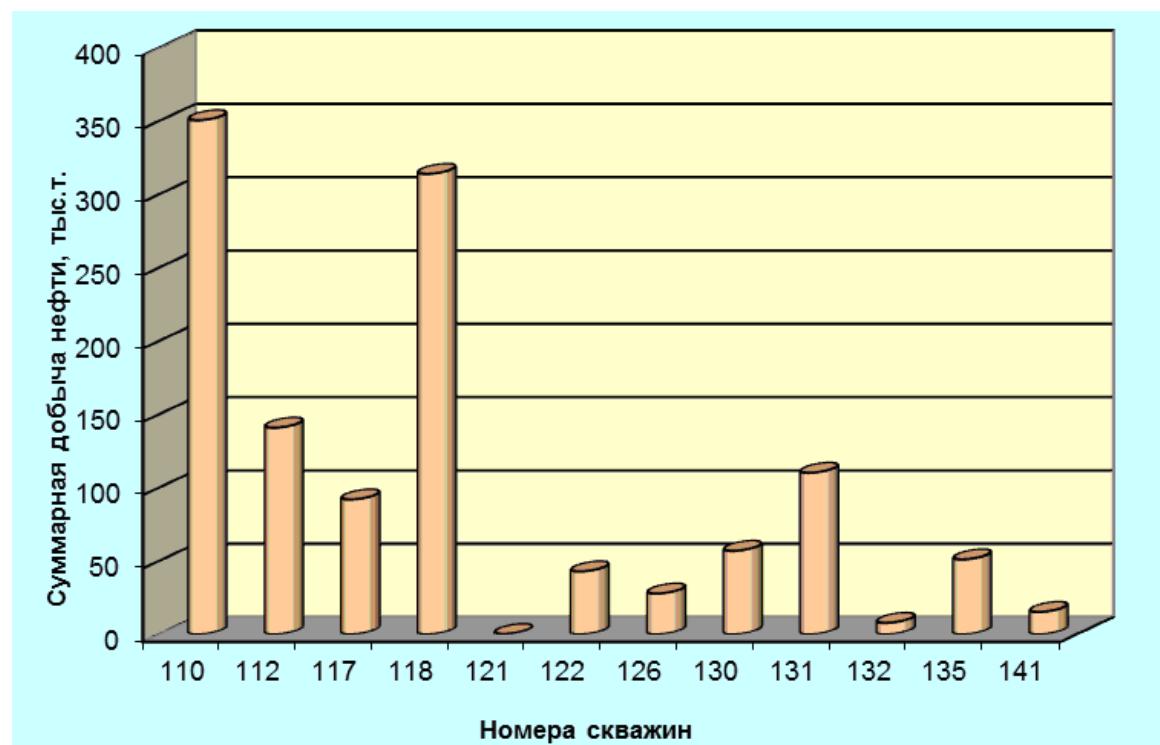


Рис. 1. Распределение скважин по суммарной добыче нефти нижнемеловой залежи нефти
 Fig. 1. Distribution of wells by total oil production of the development of the Lower Cretaceous oil reservoir

Таблица 1. Распределение скважин по суммарной добыче нефти нижнемеловой залежи

Table 1. Distribution of wells by total oil production of the lower Cretaceous Deposit

Номер скважины Well number	Интервал дебита, Q _н , тыс. т Debit interval, Q _н , thousand tons	Кол-во скв., шт. Number of wells, pcs.	Дебит, Q _н , тыс. т Debit, Q _н , thousand tons
122			0,20
133	0–20	3	7,90
142			15,30
127 (альб.)/(alb.)	20–40	1	27,80
123			42,90
136	40–60	3	46,40
131 (баррем.)/(barrem.)			57,40
118	90–120	2	92,00
132			110,20
113 (баррем.)/(barrem.)	140–150	1	140,90
119			314,00
111	300–350	2	350,60

В процессе разведки и разработки нижнемеловых залежей нефти Горяченоисточенного месторождения был проведен комплекс лабораторных, промысловых геофизических и гидродинамических исследований добывающих скважин и пластов [4]. Анализ геолого-геофизических и промысловых материалов показал, что нижнемеловая альб-аптская залежь по геологическому строению оказалась значительно более сложной, чем представлялась при подсчете запасов нефти 1992 г. и при проектировании разработки на 1993–1997 гг. Продуктивные отложения

альб-аптской залежи характеризуются сравнительно низкими коллекторскими (фильтрационными) свойствами [5, 6]. Проведенные исследования позволили установить динамику снижения пластового давления на этапах дренирования продуктивных отложений и динамику его восстановления из-за вынужденного прекращения разработки месторождения [7]. Динамика изменения расчетного пластового давления нефтяных залежей индивидуально по каждому эксплуатационному объекту нижнемеловых отложений приведена на рис. 2–4.

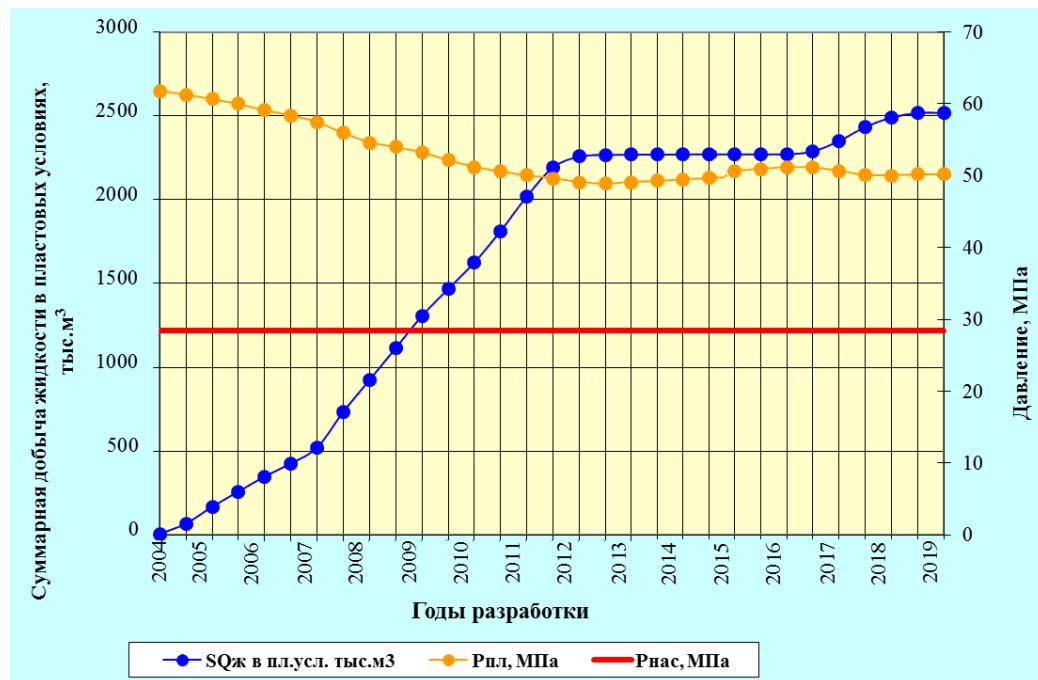


Рис. 2. Зависимости изменения пластового давления залежи нефти альб-аптских отложений
 Fig. 2. Dependencies of the change in reservoir pressure of the oil accumulation of the Albian-Aptian deposits



Рис. 3. Зависимости пластового давления залежи нефти альб-аптских отложений как функции накопленной добычи жидкости
 Fig. 3. Dependences of the pressure of the oil reservoir of the Albian-Aptian deposits as a function of the cumulative fluid production



Рис. 4. Зависимости изменения давления пластов залежи нефти барремских отложений

Fig. 4. Dependences of pressure changes in oil reservoirs of the Barremian deposits

Исследования показали, что пластовое давление оценивается следующим образом: по альб-аптской залежи – 50,2 МПа на отметке минус 4700 м, по барремской залежи – 57,0 МПа на отметке минус 4800 м. Таким образом, на текущий момент времени по эксплуатационным объектам имеется следующий запас упругой энергии пластовой системы над давлением

насыщения нефти газом: по альб-аптской – 21,8 МПа, барремской – 28,5 МПа.

Нефть альбских отложений относится к легким (плотность 815 кг/м³), малосмолистым (содержание силикагелевых смол 2,60 %; асфальтенов 0,17 % мас.), малосернистым (содержание серы 0,08 %), парафинистым (парафина 2,3 % мас.) (табл. 2).

Таблица 2. Характеристика условий залегания и физико-химические свойства нефти

Table 2. Characteristics of oil occurrence conditions and physical and chemical properties

Показатели Indicators	Нижнемеловые залежи нефти/Lower Cretaceous oil deposits		
	Альбские/Albian	Альб-аптские/Albian-Aptian	Барремские/Barremian
Плотность нефти в пластовых условиях, кг/м ³ Oil density in reservoir conditions, kg/m ³	576	596	нет данных no data
Плотность нефти дегазированной, кг/м ³ Degassed oil density, kg/m ³	815	820	817
Начальное пластовое давление, МПа Initial reservoir pressure, MPa	61,80	61,80	62,80
Текущее пластовое давление, МПа Current reservoir pressure, MPa	58,80	59,20	60,20
Вязкость, мПа·с Viscosity, mPa·s	0,22	0,20	0,20
Газосодержание, кг/м ³ Gas content, kg/m ³	417	463	387
Давление насыщения, МПа Saturation pressure, MPa	27,40	28,40	нет данных no data
Содержание, % мас. Content, % wt.			
парафина/paraffin	2,30	4,55	3,44
асфальтенов/asphaltenes	0,17	0,12	0,03
смол силикагелевых/silica gel resins	2,60	1,99	1,86
серы/sulfur	0,08	0,09	–
Средняя глубина кровли в добывающих скважинах, м Average roof depth in production wells, m	–4328,20	Пласт II /Layer II –4494,80 Пласт V/Layer V –4663,70	–4666,40
Средняя нефтенасыщенная толщина, м Average oil-saturated thickness, m	41,50	205,00	56,40
Тип залежи Deposit type	Массивно-пластовый, сводовый Massive-bedded, vaulted		
Тип коллектора Reservoir type	Поровый, терригенный, микрокаверново-трещинный Porous, terrigenous, micro-cavernous-fractured		

Выход светлых углеводородов, выкипающих при температуре до 300 °C составляет 64 %, из них бензиновых фракций до 200 °C содержится 35 %. В пластовых условиях плотность нефти равна 576 кг/м³, вязкость 0,22 МПа·с; объемный коэффициент 2,07; давление насыщения 27,4 МПа; газонасыщенность пластовой нефти 417 м³/т.

Растворенный в нефти газ по углеводородному составу относится к метановым. Этана содержит 14,54 %; пропана – 8,30 %; бутана+изобутана – 4,84 %; пентана+высшие – 3,36 %; углекислого газа – 1,94 %. Относительная плотность газа к воздуху составляет 1,042. По групповому углеводородному составу нефть альбских отложений относится к типу алкано-циклановых. Содержание алканов составляет от 49 до 89 %.

Нефть альб-аптских отложений малосернистая (серы 0,09 % мас.), легкая (плотность 820 кг/м³), малосмолистая (силикагелевых смол в среднем 1,99 %

мас., асфальтенов 0,12 % мас.), парафинистая (парафина 4,55 %) (табл. 2). Содержание светлых нефтепродуктов, выкипающих до 300 °C, достигает 61 % об., в том числе бензиновых фракций до 200 °C – 37 %. Плотность нефти в пластовых условиях составляет 596 кг/м³; вязкость 0,2 МПа·с, объемный коэффициент 2,0; давление насыщения в среднем 28,4 МПа.

По групповому углеводородному составу нефть альб-аптской залежи относится к алкано-циклановому типу. Бензиновые фракции в основном состоят из алкановых углеводородов (49–92 % мас.). Растворенный в нефти газ альб-аптской залежи по составу углеводородов является метановым (68,09 % об.). Содержание этана составляет 14,00 % об., пропана – 7,56 %, бутана+изобутана – 5,43 %, пентана+высших – 1,60 %, азота 0,80 % и углекислого газа – 2,52 %. Газ не содержит сероводорода и других агрессивных компонентов. Относительная плотность газа к воздуху равна 0,859 (табл. 3).

Таблица 3. Компонентный состав и свойства попутного газа

Table 3. Component composition and properties of associated gas

Пласт Layer	Относительная плотность газа по воздуху Relative gas density in air	Содержание Content, %						
		Метан Methane	Этан Ethane	Пропан Propane	Бутан + изобутан Butane + Isobutane	Пентан + высшие Pentane + higher	Азот Nitrogen	CO ₂
Альбский Albian	1,042	66,50	14,54	8,30	4,84	3,36	–	1,94
Аптский Aptian	0,859	68,09	14,00	7,56	5,43	1,60	0,80	2,52
Барремский Barremian	0,838	68,09	14,15	7,62	5,36	2,15	0,57	2,51

Нефть барремской залежи легкая (плотность 817 кг/м³), бессернистая, малосмолистая (содержание силикагелевых смол 1,86 %; асфальтенов 0,03 % мас.); парафинистая (парафина 3,44 %). Светлые фракции в нефти содержатся в количестве 61 % об., в том числе бензиновых до 200 °C – 35,5 % (табл. 2).

Анализ методов интенсификации

Работа скважин и скважинного оборудования в условиях эксплуатации меловых отложений Горячекисточненского месторождения осложняется асфальтосмолистыми и парафинистыми отложениями (АСПО) [8, 9]. В период, предшествующий военным событиям, основным средством для удаления АСПО в насосно-компрессорных трубах и призабойной зоне пласта (ПЗП) являлись растворители бутил-бензольной фракции (ББФР) и бутил-толуоловой фракции (БТФР) или их смесь со стабильным газовым бензином.

После военных событий на нефтяных месторождениях для удаления АСПО в лифтовых трубах применялись различные способы по обработке призабойной зоны пласта нефтедобывающих скважин, в том числе закачка в пласт соляной кислоты [10, 11]. Этот способ обеспечивает значительное увеличение проницаемости в призабойной пластовой зоне, но его эффективность невысока из-за вторичной кольматации ПЗП продуктами реакции.

Изучены и рассмотрены современные процессы интенсификации добычи нефти, а также условия, при которых образуются или разрушаются сложные отложения [12–18]. В результате изысканий эффективных технологий был отмечен опыт применения метода обработки призабойной пластовой зоны скважины, состоящий из двух этапов. На первом этапе производят закачку раствора кислоты в продуктивный нефтяной пласт. На втором этапе проводят технологическую выдержку и затем извлекают отработанный химический реагент созданием депрессии [19]. Такой способ обеспечивает возможность за счет депрессионного воздействия извлечь продукты реакции из скважины и, тем самым, предотвратить возникновение вторичной кольматации призабойной пластовой зоны, но эффективность данного способа невысокая.

Известен способ обработки призабойной зоны скважины [20], применение которого оказывает значительное влияние на процессы вторичной кольматации ПЗП. Он нашел достаточно широкое применение на месторождениях Республики Татарстан. Для его осуществления производят целый ряд операций. Сначала в зону продуктивного пласта продавливают раствор кислоты, затем производят технологическую выдержку и последующее депрессионное воздействие, далее водным раствором эмульгатора осуществляют глущение скважины и продавливание легкой нефтью раствора кислоты в призабойную зону. После прове-

денных операций следует трехчасовая технологическая выдержка, затем свабированием выполняют депрессионное воздействие до тех пор, пока водородный показатель pH не достигнет значений в пределах от 6 до 7, и только потом в скважину устанавливается насосное оборудование и производится освоение. Этот способ эффективен, но предполагает большие затраты времени и средств. Также проводились обработки ПЗП с помощью органических растворителей, но для достижения положительного эффекта требовалось проведение порядка 30 обработок.

На современном этапе борьбу с АСПО в насосно-компрессорных трубах и призабойной зоне предлагается осуществлять путём закачки органического растворителя фирмы «РИНГО».

Анализ динамики давления в лифтовых трубах и выкидных линиях скважин, прирост дебита скважины до и после обработки указывает на эффективность применения растворителей этого типа для удаления АСПО.

Обработку терригенных нижнемеловых коллекторов проводили составом органического растворителя марки РИНГО-ГКС. Этот состав представляет собой композицию, выполненную на основе смеси плавиковой, хлоркарбоновой, соляной кислот с модифицирующими добавками. В качестве модифицирующих добавок используются ингибиторы цементного камня и кислотной коррозии металла, реагенты пролонгированного глинокислотного воздействия на скелет горной породы-коллектора и кольматанты, высокоактивные поверхностно-активные вещества (ПАВ) синергетического действия, ингибиторы выпадения твердого осадка из отработанного раствора, бактерициды. Удельный объем кислот составляет для ГКС – 0,08...0,55 м³/м Н_{ин}.

Также для обработки призабойной зоны пласта терригенных коллекторов использовали органические растворители марки «РИНГО-СКС» и МКС. Эти растворители представляют собой композицию на основе смеси монохлоруксусной, хлоркарбоновой, соляной кислот и модифицирующих добавок. В качестве при-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев Н.И., Шипулин А.В., Купавых К.С. Результаты исследований и эффективность применения комплексной технологии химической обработки призабойной зоны пласта // Территория Нефтегаз. – 2015. – № 2. – С. 79–83.
2. Омельянюк М.В., Рогозин А.А., Леонов Я.А. Интенсификация добычи нефти для терригенных коллекторов с применением кислотных композиций // Булатовские чтения. – Краснодар, 2018. – Т. 2-2. – С. 59–62.
3. Щелкачев В.Н. Разработка нефтеводоносных пластов при упругом режиме. – М.: Гостоптехиздат, 1959. – 467 с.
4. Керимов И.А. Старогорзенское месторождение: добыча нефти и газа и сейсмическая активность // International Conference on Innovations and Prospects of Development of Mining Machinery and Electrical Engineering, IPDME 2018. Transportation of Mineral Resources. – Санкт-Петербург, 2018. – 072004 с.
5. Керимов И.А., Эзирбаев Т.Б., Эльжаев А.С. Анализ методик выделения коллекторов в альб-аптских отложениях терско-сунженской нефтегазоносной области // Геология и геофизика Юга России. – 2019. – Т. 9. – № 4. – С. 28–37.
6. Эзирбаев Т.Б. Выделение терригенных коллекторов в альб-аптских отложениях Терско-сунженской нефтегазоносной об-садок используют ингибиторы цементного камня и кислотной коррозии металла, реагенты пролонгированного кислотного воздействия на скелет горной породы, высокоактивные ПАВ синергетического действия, ингибиторы выпадения твердого осадка из отработанного раствора, бактерициды. Кислотные составы подбираются для конкретных геолого-физических условий разработки залежей пласта. Удельный объем кислот СКС и МКС составил 0,15...0,33 м³/м Н_{ин}.
7. РД 153-39.0-110-01. Методические указания по геолого-промышленному анализу разработки нефтяных и нефтегазовых месторождений. – М.: ФГУ «Экспертнефтегаз» Министерства энергетики Российской Федерации, 2002. – 89 с.
8. Булчаков Н.Д. Разработка и исследование технологий и технических средств для поддержания пластового давления нефтяных месторождений: автореф. дис.... канд. техн. наук. – Тюмень, 2013. – 23 с.
9. Васильев С.И., Милосердов Е.Е., Булчаков Н.Д. Проблемы эксплуатации нефтяных и газовых скважин // Горная промышленность. – 2015. – № 3 (121). – С. 86–88.
10. Паникаровский Е.В. Обработка призабойной зоны низкопроницаемых терригенных пластов на многопластовых нефтегазоконденсатных месторождениях // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2014. – № 2. – С. 43–47.
11. An overview of chemical enhanced oil recovery: recent advances and prospects / A.O. Gbadamosi, R. Junin, M.A. Manan, A. Agi, A.S. Yusuff // International Nano Letters. – 2019. – № 9. – Р. 171–202.

соответствии с полученными экспериментальными данными по добыче нефти показатели дебита кратно превышают потенциал скважин, рассчитанный по техническому режиму при проведении интенсификации добычи нефти.

Это позволяет говорить об эффективности проведенной очистки призабойной зоны скважины от кольматанта и о существенном увеличении ее радиуса действия, как результата растворения горной породы в пристволовой зоне.

Заключение

В процессе эксплуатации нефедобывающих скважин в призабойной зоне пласта наблюдается активное отложение кольматирующих элементов, значительно сокращающих проницаемость призабойной пластовой зоны и, как следствие, снижающих продуктивность нефедобывающих скважин. Традиционно применяемая технология обработки призабойной зоны пласта растворами кислот не дает желаемого эффекта. Более совершенные технологии, сочетающие солянокислотную обработку и депрессионное воздействие, к сожалению, имеют невысокую эффективность и успешность.

С целью интенсификации добычи и увеличения нефтеотдачи пласта предлагается производить обработку терригенных коллекторов нижнего мела органическими растворителями РИНГО-ГКС, РИНГО-СКС и МКС.

Экспериментальные обработки в скважине показали эффективность воздействия на призабойную зону и полную очистку от кольматирующих отложений.

12. A dual-well system and thermal-gas-chemical formation treatment: combined methods for high-viscosity oil production / I. Ali, S.I. Gubanov, K.A. Ovchinnikov, V.A. Olkhovskaya, G.A. Kovaleva, E. Galunin, A. Tkachev // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2020. – Т. 194. – Р. 107554. DOI: 10.1016/j.petrol.2020.
13. Blasting methods for intensification of oil and gas recovery, experience of their use in the Ukraine and Russian deposits / Yu.I. Voitenko, N.A. Lysyuk, V.I. Krasko, L.A. Mityuk // Journal of Mining Science. – 2002. – В. 38. – № 2. – Р. 161–167. DOI: 10.1023/A:1021115622187
14. Experimental study of structural-mechanical properties of heavy oil / R. Bayamirova, A. Togasheva, A. Zhlobassarova, Z. Islamberdiyev, M. Bissengaliev, D. Suierov // Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia. – 2020. – В. 65. – № 1. – Р. 233–244. DOI: 10.24193/subbchem.2020.1.18
15. Innovative water-blocking agent based on high stable emulsion with nanoparticles for IOR implementation / V. Sergeev, I. Kim, J. Zeigman, R. Yakubov // Society of Petroleum Engineers – Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference 2018. – Abu Dhabi, ADIPEC, 2018. – 11 p. DOI: 10.2118/192742-MS
16. Sergeev V., Tanimoto K., Abe M. The water-blocking agent with improved properties for IOR implementation // IOR 2019 – 20th European Symposium on Improved Oil Recovery. – Pau, France, 2019. – Р. 1–11. DOI:10.3997/2214-4609.201900162
17. Recent advances in nanoparticles enhanced oil recovery: rheology, interfacial tension, oil recovery, and wettability alteration / M.S. Kamal, A.A. Adewunmi, A.S. Sultan, M.F. Al-Hamad, U. Mehmood // Journal of Nanomaterials. – 2017. – В. 2017. – Р. 2473175.
18. Enhanced oil recovery and in situ upgrading of heavy oil by supercritical water injection / Q. Zhao, L. Guo, Y. Wang, H. Jin, L. Chen, Z. Huang // Energy and Fuels. – 2020. – В. 34. – № 1. – Р. 360–367.
19. Способ обработки призабойной зоны нефтяного пласта: пат. Рос. Федерации, № 2140531 С1, заявл. 12.08.1998; опубл. 27.10.1999. – 10 с.
20. Способ обработки призабойной зоны скважины: пат. Рос Федерации № 2268360 С1, заявл. 10.0.2005; опубл. 20.01.2006. Бюл. № 02. – 5 с.

Поступила 01.03.2021 г.

Информация об авторах

- Бакраев М.М.**, кандидат технических наук, начальник отдела практик и трудоустройства Грозненского государственного нефтяного технического университета им. академика М.Д. Миллионщикова.
- Булюкова Ф.З.**, кандидат технических наук, доцент кафедры машин и оборудования нефтегазовых промыслов Уфимского государственного нефтяного технического университета.
- Думлер Е.Б.**, кандидат технических наук, доцент кафедры машин и оборудования нефтегазовых промыслов Уфимский государственный нефтяного технического университета.
- Дельбисев А.С.**, аспирант Грозненского государственного нефтяного технического университета им. академика М.Д. Миллионщикова.

UDC 622.276.6

RESEARCH OF METHODS FOR INTENSIFICATION OF OIL PRODUCTION FROM LOWER CRETACEOUS SEDIMENTS OF GORYACHEISTOCHNENSKOE FIELD

Mubarik M. Bakraev¹,
mubarik@yandex.ru

Flyura Z. Bulyukova²,
flura2003@mail.ru

Elena B. Dumler²,
dumler08@mail.ru

Ayndi S. Delbiev¹,
Ayndi.delbiev@mail.ru

¹ Grozny State Oil Technical University,
100, H.A. Isayev avenue, Grozny, 364902, Russia.

² Ufa State Oil Technical University,
1, Cosmonavtov street, Ufa, 450062, Russia.

At the present stage, the oil industry faces serious challenges in finding new effective technologies to enhance oil recovery. During the development of the Lower Cretaceous oil deposits, there is a tendency for significant decrease in well production due to deposits in the tubing of sparingly soluble asphaltene-resinous substances. With a drop in flow rate, pressure and temperature, the intensity of deposits, including bridging elements in the bottom-hole formation zone, increased. The article solves the problem of selecting an effective method for treating the bottom-hole zone in order to increase the intensification of production and increase the oil production of the formation and due to a more complete cleaning from hard-to-remove clogging deposits.

The main aim of the study is to determine the most effective way of treating terrigenous reservoirs of the Lower Cretaceous deposits to influence the skeleton of the rock forming the reservoir and protect it from clogging deposits.

Object: Goryacheistochnenskoe field located at the eastern end of the Tersk ridge, Grozny region of the Chechen Republic. The field is multi-layer. The Miocene, Upper Cretaceous, Albian, Alb-Aptian and Barremian deposits were in development and exploitation. The largest objects are associated with the Upper Cretaceous and Alb-Aptian deposits of the Lower Cretaceous. The Miocene deposit is practically depleted. The Albskaya and Barremskaya deposits are underexplored and are operated by single wells. Productive deposits of the Alb-Aptian deposit are characterized by relatively low reservoir properties.

Methods: study of various technological methods of impact on the bottom-hole zone of the well.

Results. In order to intensify and increase oil production, it is proposed to treat the Lower Cretaceous terrigenous reservoirs with organic solvents RINGO-GKS, RINGO-SKS and MKS. Experimental treatments in wells have shown the effectiveness of impact on the bottom-hole zone and its complete cleaning from clogging deposits.

Key words:

Oil production intensification, asphalt-resinous paraffin deposits, bridging elements, Lower Cretaceous formation, bottom-hole formation zone.

REFERENCES

1. Nikolaev N.I., Shipulin A.V., Kupavykh K.S. Research results and the effectiveness of the integrated technology of chemical treatment of the bottomhole formation zone. *Territory Neftgaz*, 2015, no. 2, pp. 79–83. In Rus.
2. Omelyanyuk M.V., Rogozin A.A., Leonov Ya.A. Intensifikatsiya dobychi nefti dlya terrigenykh kollektorov s primenieniem kislotnykh kompozitsiy [Stimulation of oil production for terrigenous reservoirs using acid compositions]. *Bulatovskie chteniya* [Bulatovskie readings]. Krasnodar, 2018. Vol. 2-2, pp. 59–62.
3. Shchelkachev V.N. *Razrabotka neftevodonosnykh plastov pri uprugom rezhime* [Development of oil-bearing reservoirs under elastic conditions]. Moscow, Gostoptekhnizdat Publ., 1959. 467 p.
4. Kerimov I.A. Starogroznenskoe mestorozhdenie: dobycha nefti i gaza i seismicheskaya aktivnost [Starogroznenskoe field: oil and gas production and seismic activity]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science International Conference on Innovations and Prospects of Development of Mining Machinery and Electrical Engineering, IPDME 2018 – Transportation of Mineral Resources*. Saint-Peterburg, 2018. pp. 072004.
5. Kerimov I.A., Ezirbaev T.B., Elzhaev A.S. Analysis of methods for identifying reservoirs in the Albian-Aptian sediments of the Tersko-Sunzha oil and gas region. *Geology and geophysics of the South of Russia*, 2019, vol. 9, no. 4, pp. 28–37. In Rus.
6. Ezirbaev T.B. Vydenie terrigenykh kollektorov v alb-aptskikh otlozheniyakh tersko-sunzhenskoy neftegazosnoy oblasti na osnove tekhnologii interpretatsii dannykh karotazha TAVS [Identification of terrigenous reservoirs in the Albian-Aptian sediments of the Tersko-Sunzha oil and gas region based on the technology of interpretation of logging data TAVS]. *Sovremennye problemy geologii, geofiziki i geoekologii* [Modern problems of geology, geophysics and geoecology of the North Caucasus]. Grozny, GGNTU Publ., 2019. pp. 524–527.
7. RD 153-39.0-110-01. *Metodicheskie ukazaniya po geologopromyslovomu analizu razrabotki neftyanykh i neftegazovykh mestorozhdeniy* [RD 153-39. 0-110-01. Guidelines for geological and field analysis of oil and gas fields development]. Moscow, Expertneftegaz Publ., 2002. 89 p.
8. Bulchaev N.D. *Razrabotka i issledovanie tekhnologiy i tekhnicheskikh sredstv dlya podderzhaniya plastovogo davleniya neftyanykh mestorozhdeniy*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Development and research of technologies and technical means for maintaining reservoir pressure of oil fields. Cand. Diss. Abstract]. Tyumen, 2013. 23 p.
9. Vasiliev S.I., Miloserdov E.E., Bulchaev N.D. Problems of exploitation of oil and gas wells. *Mining industry*, 2015, no. 3 (121), pp. 86–88.
10. Panikarovsky E.V. Treatment of the bottomhole zone of low-permeability terrigenous formations in multilayer oil and gas con-

- dense fields. *Izvestia of higher educational institutions. Oil and gas*, 2014, no. 2, pp. 43–47. In Rus.
11. Gbadamosi A.O., Junin R., Manan M.A., Agi A., Yusuff A.S. An overview of chemical enhanced oil recovery: recent advances and prospects. *International Nano Letters*, 2019, no. 9, pp. 171–202.
 12. Ali I., Gubanov S.I., Ovchinnikov K.A., Olkhovskaya V.A., Kovaleva G.A., Galunin E., Tkachev A. A dual-well system and thermal-gas-chemical formation treatment: combined methods for high-viscosity oil production. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, vol. 194, pp. 107554.
 13. Voitenko Yu.I., Lysyuk N.A., Krasko V.I., Mityuk L.A. Blasting methods for intensification of oil and gas recovery, experience of their use in the Ukraine and Russian deposits. *Journal of Mining Science*, 2002, vol. 38, no. 2, pp. 161–167. DOI: 10.1023/A:1021115622187
 14. Bayamirova R., Togasheva A., Zholbassarova A., Islamberdiyev Z., Bissengaliev M., Suierov D. Experimental study of structural-mechanical properties of heavy oil. *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, 2020, vol. 65, no. 1, pp. 233–244. DOI: 10.24193/subbchem.2020.1.18
 15. Sergeev V., Kim I., Zeigman J., Yakubov R. Innovative water-blocking agent based on high stable emulsion with nanoparticles for ior implementation. *Society of Petroleum Engineers – Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference 2018*. Abu Dhabi, ADIPEC, 2018. 11 p. DOI: 10.2118/192742-MS
 16. Sergeev V., Tanimoto K., Abe M. The water-blocking agent with improved properties for ior implementation. *JOR 2019 – 20th European Symposium on Improved Oil Recovery*. Pau, France, 2019. pp. 1–11. DOI: 10.3997/2214-4609.201900162
 17. Kamal M.S., Adewunmi A.A., Sultan A.S., Al-Hamad M.F., Mehmood U. Recent advances in nanoparticles enhanced oil recovery: rheology, interfacial tension, oil recovery, and wettability alteration. *Journal of Nanomaterials*, 2017, vol. 2017, pp. 2473175.
 18. Zhao Q., Guo L., Wang Y., Jin H., Chen L., Huang Z. Enhanced oil recovery and in situ upgrading of heavy oil by supercritical water injection. *Energy and Fuels*, 2020, vol. 34, no. 1, pp. 360–367.
 19. Baranov Yu.V., Ziyatdinov I.Kh., Medvedev N.Ya., Muslimov R.Kh., Nigmatullin I.G., Prokoshev N.A., Shemetillo V.G. *Sposob obrabotki prizabojnoy zony neftyanogo plasta* [Method of processing the bottom-hole zone of an oil reservoir]. Patent RF, no. 2140531 C1, 1999.
 20. Ibragimov N.G., Sharikov G.N., Kormishin E.G., Chupikova I.Z., Torikova L.I., Ryskina N.Z. *Sposob obrabotki prizabojnoy zony skvazhiny* [Method of processing the bottom-hole zone of the well]. Patent RF, no. 2268360 C1, 2006.

Received: 1 March 2021.

Information about the authors

- Mubarik M. Bakraev**, Cand Sc., associate professor, Grozny State Oil Technical University.
Flyura Z. Bulyukova, Cand Sc., associate professor, Ufa State Oil Technical University.
Elena B. Dumler, Cand Sc., associate professor, Ufa State Oil Technical University.
Ayndi S. Delbiev, graduate student, Grozny State Oil Technical University.

УДК 556.332.52(571.1)

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ СЛАБОРАДОНОВЫХ ВОД «ИНСКИЕ ИСТОЧНИКИ» (ЮГ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ)

Новиков Дмитрий Анатольевич^{1,2},
NovikovDA@ipgg.sbras.ru

Копылова Юлия Григорьевна³,
unpc_voda@mail.ru

Вакуленко Людмила Галериевна^{1,2},
VakulenkaLG@ipgg.sbras.ru

Сухорукова Анна Федоровна^{1,2},
SukhorukovaAF@ipgg.sbras.ru

Пыряев Александр Николаевич^{4,2},
pyrauev@igm.nsc.ru

Максимова Анастасия Алексеевна²,
rock.nastaya64@gmail.com

Дульцев Федор Федорович¹,
DultsevFF@ipgg.sbras.ru

Черных Анатолий Витальевич¹,
ChernykhAV@ipgg.sbras.ru

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3/6.

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1.

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

⁴ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3

Актуальность исследования заключается в получении первых изотопно-geoхимических данных о природных водах и вмещающих горных породах проявления слаборадоновых вод «Инские источники».

Цель: изучить особенности химического состава природных вод и водовмещающих пород и получить первые сведения по суммарной δ -и β -активности природных вод, активности ^{222}Rn и изотопному составу δD , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, ^{234}U , ^{226}Ra и ^{228}Ra .

Методы. Отбор проб выполнялся в соответствии с общепринятыми методиками. Лабораторное изучение химического состава методами титриметрии, ионной хроматографии, масс-спектрометрии с индуктивно связанным плазмой проводилось в ПНИЛ гидрохимии ИШПР ТПУ. Анализ комплекса изотопных соотношений δD , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ вод и растворенного неорганического углерода проводился в центре коллективного пользования Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН с помощью прибора *Isotope Ratio Mass Spectrometer Finnigan™ MAT 253*. Данные по суммарной δ -и β -активности природных вод, а также активностях ^{234}U , ^{238}U , ^{226}Ra и ^{228}Ra получены с помощью гамма-спектрометрии и альфа-спектрометрии (после предварительной радиохимической пробоподготовки).

Результаты. В 2019 г. в 35 км от г. Новосибирска, вдали от известных гранитных массивов, открыто проявление слаборадоновых вод «Инские источники», относящееся к водам зоны региональной трещиноватости. В настоящей работе приводятся первые результаты их geoхимических исследований. Установлено, что воды источников умеренно пресные $\text{HCO}_3\text{Mg-Ca}$ состава с величиной общей минерализации от 389 до 536 мг/дм³ с содержаниями кремния 4,14–8,61 мг/дм³. Они характеризуются pH от нейтральных до слабощелочных (7,1–8,4), окислительно-geoхимической обстановкой с $Eh +205,3\text{--}+231,8\text{ mV}$ и содержанием O_2 раств. 6,24–12,26 мг/дм³. Установленная активность ^{222}Rn варьирует в диапазоне 7–149 Бк/дм³; содержания: ^{238}U от $2,83 \cdot 10^{-3}$ до $4,13 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ и ^{232}Th от $2,39 \cdot 10^{-6}$ до $1,16 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³. По изотопному составу воды имеют инфильтрационное происхождение. Диапазон значений $\delta^{18}\text{O}$ в водах меняется от –17,1 до –16,7 ‰ со значениями δD от –128,4 до –126,2 ‰ и вариацией $\delta^{13}\text{C}$ от –13,1 до –10,3 ‰. Вмещающие породы представлены глинистыми сланцами темно-серого (до черного), иногда серого цвета, с небольшой примесью алевритового, песчано-алевритового материала. Изотопный состав кальцита вмещающих пород характеризуется близкими значениями: $\delta^{13}\text{C}$ варьирует от –3,1 до –2,7 ‰, $\delta^{18}\text{O}$ – от 17,2 до 18,4 ‰. Выбеленные глинистые сланцы характеризуются облегчением по $\delta^{13}\text{C}$ (до –11,0 ‰) и по $\delta^{18}\text{O}$ (до 13,9 ‰). Также эти образцы по результатам geoхимических исследований характеризуется существенным снижением (в несколько раз) содержания всех элементов-примесей (кроме U), свидетельствующим об активном взаимодействии вод с вмещающими породами.

Ключевые слова:

Радоновые воды, стабильные изотопы, уранизотопное отношение, уран, радий, радон, новое проявление радоновых вод «Инские источники», Новосибирская городская агломерация, Западная Сибирь.

Введение

Новосибирская городская агломерация (НГА) активно развивается на протяжении последнего века. В настоящее время темпы ввода нового жилья для населения достигают 1 млн м² в год и более. К сожалению, застройка новых районов приводит к вырубке лесных массивов и деградации природных ландшаф-

тов. В этой связи возникает острая необходимость в организации и обустройстве туристско-рекреационных зон для отдыха городского населения. Одним из важнейших ресурсов для их успешного развития являются природные воды (речные системы), обладающие большой эстетической ценностью. При этом одной из основных опасностей в пределах НГА

является широкое развитие радоновых вод, имеющих природное происхождение. ООН (комитет UNSCEAR) оценил, что воздействие естественных источников вносит более 98 % дозы облучения населения. Естественная радиоактивность природных вод вызывает в мире большой интерес [1–22].

Природные радионуклиды попадают в организм человека в основном при дыхании (^{222}Rn , ^{220}Rn и их продукты распада), с питьевой водой и пищей (^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra и ^{222}Rn). Радон (^{222}Rn) – химически инертный и очень подвижный газ, продукт распада урана (^{238}U). Он является основным источником воздействия ионизирующего излучения на население в большинстве стран, считаясь второй наиболее распространенной причиной рака легких после курения сигарет. В этой связи основная цель настоящего исследования заключена в выявлении изотопно-geoхимических особенностей подземных вод и вмещающих пород одного из проявлений радоновых вод НГА – «Инских источников», расположенных на расстоянии около 35 км от известных гранитных массивов.

Материалы и методы

Ввиду незначительной глубины залегания источников эманации радона (гранитных массивов) в природных водах НГА отмечается его активность, достигающая в некоторых объектах до 43764 Бк/дм³. В августе 2019 г. во время полевых работ, связанных с изучением радоновых вод НГА, в результате последующих лабораторных исследований была выявлена повышенная активность радона в четырех естественных выходах природных вод (источниках) в долине реки Иня (рис. 1). Источники были повторно опробованы в ноябре этого же года. Активность радона (^{222}Rn) составила до 149 Бк/дм³. Интересным фактом является то, что впервые открытое проявление слаборадоновых вод «Инские источники» расположено вдали от известных гранитных массивов города Новосибирска и его окрестностей, с которыми связаны более десяти месторождений минеральных радоновых вод – «Заельцовское», «Горводолечница» и другие [23–31].

Во время экспедиционных работ непосредственно на источниках были определены нестабильные параметры (рН, Eh, температура, содержание растворенного O_2 , HCO_3^-) с помощью полевой гидрохимической лаборатории и полевого оборудования (Hanna HI9125, кислородомер АКПМ-1-02Л), общая минерализация вод (кондуктометр S3-Field kit Seven2Go, Mettler Toledo). Измерение содержаний радона в природных водах проводилось с помощью комплекса «Альфарад плюс» в лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири ИНГГ СО РАН. Последующее лабораторное изучение химического состава методами титриметрии, ионной хроматографии, масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (ИСП) проводилось в ПНИЛ гидрохимии ИШПР ТПУ (аналитики О.В. Чеботарева, Н.В. Бублий, А.С. Погуца, В.В. Куровская, К.Б. Кривцова, Л.А. Ракул).

Анализ комплекса величин δD , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ для вод и растворенного неорганического углерода (Dissolved Inorganic Carbon (DIC)) проводился в центре

коллективного пользования ИГМ СО РАН с помощью прибора Isotope Ratio Mass Spectrometer Finnigan™ MAT 253, снабженного приставками пробоподготовки H/Device (для анализа δD) и GasBench II (для анализа $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$). Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, δD и $\delta^{18}\text{O}$ измерялись относительно мировых стандартов: VSMOW2; SLAP2; GISP – для анализа водорода и кислорода; NBS-18; NBS-19 – для анализа $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. Ошибка определения изотопного состава стандартов по углероду и кислороду – не более 0,1 ‰, по водороду – не более 2 %. Данные по суммарной α - и β -активности природных вод, а также активностям ^{234}U , ^{238}U , ^{226}Ra и ^{228}Ra получены с помощью гамма-спектрометрии и альфа-спектрометрии (после предварительной радиохимической пробоподготовки).

Нами также впервые были выполнены комплексные исследования водовмещающих пород с применением современных аналитических методов: поляризационная и сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным спектрометром, рентгеноструктурный, ИСП-МС, изотопный анализы.

Изотопно-geoхимические особенности природных вод

Изученные воды четырех «Инских источников» относятся к водам зоны региональной трещиноватости. Они умеренно пресные $\text{HCO}_3^- \text{Mg-Ca}$ состава с величиной общей минерализации от 389 до 536 мг/дм³, содержанием кремния 4,14–8,61 мг/дм³ и органического углерода 0,3–1,5 мг/дм³. Отмечается рост величины общей минерализации от августа к ноябрю по всем изученным источникам на 24–89 мг/дм³, за исключением № 2, который оказался в это время сухим. Геохимические параметры (рН, Eh и O_2) контролируются в первую очередь условиями залегания природных вод и характером их водообмена, что хорошо иллюстрируется полученными данными. Воды характеризуются рН от нейтральных до слабощелочных (7,1–8,4), окислительно-геохимической обстановкой с Eh +205,3 – +231,8 мВ с содержанием O_2 раств. 6,24–12,26 мг/дм³. В источнике № 3 выявлена значительная связь с поверхностными водами, что проявляется слабощелочными рН 8,3–8,4 и содержанием O_2 раств. до 12,26 мг/дм³.

Трещинно-жильные радоновые воды Новосибирского гранитоидного массива характеризуются средними отношениями Ca/Na=3,6; Ca/Mg=2,9; Ca/Si=14,0; Mg/Si=4,9; Na/Si=3,9; Si/Na=0,3; rNa/rCl=1,7 и SO₄/Cl=2,0. Источники же значительно отличаются по величинам всех геохимических коэффициентов. Так, Ca/Na=13,2; Ca/Mg=6,3; Ca/Si=13,7; Mg/Si=2,2; Na/Si=1,1; Si/Na=1,0; rNa/rCl=2,0 и SO₄/Cl=2,5. Более чем десятикратное пропорциональное превышение концентраций кальция и натрия над концентрациями кремния в водах источников свидетельствует об алюмоシリкатном составе водовмещающих отложений. По результатам геофизических исследований (метод сопротивлений в модификации электротомографии) установлена ослабленная трещиноватая зона между источниками № 2 и 3, а также высокомонийный объект со значениями УЭС 1000–4000 Ом·м, что может предполагать наличие дайки спессартитов, кварцевых монцодиорит-порфиридов, широко развитых в изучаемом районе.

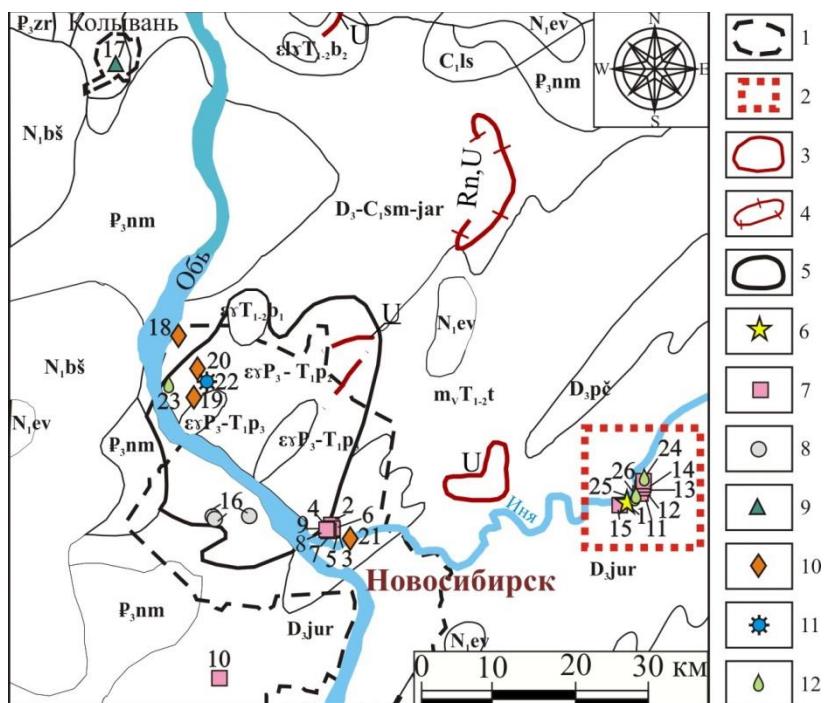


Рис. 1. Местоположение изученных объектов. Границы: 1 – административные, 2 – Инских источников; аномалии: 3 – U в рыхлых отложениях, 4 – Rn , U гидро geoхимических; 5 – Новосибирский гранитный массив; Типы вод по условиям залегания: 6 – грунтовые воды покровных карбонатных отложений (группа I): 1 – колодец; 7 – воды зоны региональной трещиноватости (группа II): карьер Борок: 2 – техногенное озеро № 1, 3 – техногенное озеро № 2, 4 – техногенное озеро № 3, 5 – источник № 1, 6 – источник № 2 (водопад), 7 – источник № 3 (водопад), 8 – источник № 4 (водопад), 9 – источник № 5 (водопад), 10 – Святой источник, с. Верх-Тула; «Инские источники»: 11 – источник № 1, 12 – источник № 2, 13 – источник № 3, 14 – источник № 4, 15 – скважина глубиной 80 м; 8 – трещинно-жильные воды гранитоидов (группа III): 16 – скважина в Городской больнице № 34, г. Новосибирск; 9 – трещинно-жильные воды гранитоидов в условиях антропогенного влияния (группа IV): 17 – скважина глубиной 18 м в Покровском Александро-Невском женском монастыре, р.п. Колывань; 10 – поверхностные воды (группа V): 18 – протока р. Оби, 19 – р. 2-я Ельцовка, 20 – Озеро X, истоки р. 2-я Ельцовка, 21 – р. Иня; 11 – поверхностные воды, подверженные влиянию процессов континентального засоления (группа VI): 22 – р. 2-я Ельцовка, зарегулированное русло по ул. Георгия Колонда; 12 – поверхностные воды в условиях антропогенного влияния (группа VII): 23 – р. Обь, Заельцовский бор; 24 – р. Иня, напротив источника № 4; 25 – р. Иня, ниже источника № 1; 26 – р. Иня, ближе к источнику № 1

Fig. 1. Location of the studied objects. Boundaries: 1 – administrative, 2 – study area – «Inskie springs»; anomalies: 3 – U in soft sediments, 4 – hydrogeochemical Rn and U ; 5 – boundaries of the Novosibirsk granite massif. Water types according to occurrence conditions: 6 – groundwater of drape carbonate (group I): 1 – well; 7 – waters of the zone of regional fracturing (group II): Borok quarry: 2 – technogenic lake no. 1, 3 – technogenic lake no. 2, 4 – technogenic lake no. 3, 5 – spring no. 1, 6 – spring no. 2 (waterfall), 7 – spring no. 3 (waterfall), 8 – spring no. 4 (waterfall), 9 – spring no. 5 (waterfall), 10 – Svyatoy spring, v. Verkh-Tula; Inskie springs: 11 – no. 1, 12 – no. 2, 13 – no. 3, 14 – no. 4, 15 – well (depth 80 m); 8 – fractured vein waters of granitoids (group III): 16 – well in the Novosibirsk General Hospital no. 34; 9 – fissure-vein waters of granitoids under conditions of anthropogenic influence (group IV): 17 – well (depth 18 m) in the Pokrovskaya Alexander Nevsky Convent, Kolyvan'; 10 – surface waters (group V): 18 – Ob river, 19 – 2-nd Yeltsovka river, 20 – lake X, river head of 2-nd Yeltsovka, 21 – r. Inya; 11 – surface waters affected by continental salinization processes (group VI): 22 – river 2-nd Yeltsovka in technogenic stream bed; 12 – surface waters under conditions of anthropogenic influence (group VII): 23 – Ob river, Zaeltsovsky Bor; 24 – Inya river, opposite the spring no. 4; 25 – r. Inya, below the spring no. 1; 26 – r. Inya, closer to the Inskie springs (no. 1)

В сравнении с ними в Святом источнике в с. Верх-Тула, также приуроченном к отложениям юргинской свиты (D_3 jur), концентрации кальция только вдвое превышают концентрации натрия при соизмеримых отношениях натрия и магния к кремнию. Его отличают следующие значения коэффициентов: $Ca/Na=2,7$; $Ca/Mg=2,4$; $Ca/Si=15,9$; $Mg/Si=7,2$; $Na/Si=6,0$; $Si/Na=0,2$; $rNa/rCl=22,3$ и $SO_4/Cl=3,0$. Воды Святого источника можно считать фоновыми. Они собственно пресные HCO_3 Na-Mg-Ca состава с величиной общей минера-

лизации от 587 до 686 mg/dm^3 , содержанием кремния 4,07–6,62 mg/dm^3 и органического углерода 0,4–1,7 mg/dm^3 . Воды нейтральные pH (7,4–7,5) с восстановительными условиями geoхимической среды с Eh от 66,7 до –44,9 мВ и содержанием O_2 раствор. 0,54–2,54 mg/dm^3 .

Изучение микрокомпонентного состава вод «Инских источников» показало корреляцию всех основных положительных и отрицательных пиков, за исключением урана и палладия, по сравнению с вмещающими породами. На спектре распределения хи-

мических элементов в водах наиболее высокие содержания ($\text{мг}/\text{дм}^3$) отмечаются у: Sr (до 0,54), Fe (до 0,18), В (до 0,03), Ba (до 0,02), Al (до $7,9 \cdot 10^{-2}$), Br (до $5,6 \cdot 10^{-2}$), I (до $8,1 \cdot 10^{-3}$), U (до $4,1 \cdot 10^{-3}$), а наиболее низкие у Pd (до $8,4 \cdot 10^{-6}$), Tm (до $1,2 \cdot 10^{-6}$), In (до $7,6 \cdot 10^{-7}$) и Bi (до $6,1 \cdot 10^{-7}$). В августе наблюдался рост концентраций от первого источника к четвертому по ($\text{мг}/\text{дм}^3$): Br до $4,2 \cdot 10^{-2}$, Li до $7,6 \cdot 10^{-3}$, U до $4,1 \cdot 10^{-3}$, Cu до $3,9 \cdot 10^{-4}$ и Th до $3,6 \cdot 10^{-6}$. В ноябре отмеченная тенденция сохраняется у Br, Li и U.

Активность ^{222}Rn в «Инских источниках» изменяется в диапазоне от 7 до 149 $\text{Бк}/\text{дм}^3$. Его вариация в источниках имеет следующий вид ($\text{Бк}/\text{дм}^3$): № 1 (66–112), № 2 (47–56), № 3 (7–20), № 4 (65–149). Связь с поверхностными водами в источнике № 3 подтверждается низкой активностью радона. Суммарная α -активность вод составляет 3–4 $\text{мБк}/\text{дм}^3$, а β -активность 11–15 $\text{мБк}/\text{дм}^3$. Природные радионуклиды содержатся в водах в следующих пределах ($\text{мг}/\text{дм}^3$): ^{238}U от $2,83 \cdot 10^{-3}$ до $4,13 \cdot 10^{-3}$; ^{232}Th от $2,39 \cdot 10^{-6}$ до $1,16 \cdot 10^{-5}$ и ^{226}Ra от $3,83 \cdot 10^{-10}$ до $4,93 \cdot 10^{-10}$. $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ отношение в водах варьирует в интервале от $8,85 \cdot 10^{-4}$ до $3,61 \cdot 10^{-3}$, а в породах составляет 0,3–27,8, при среднем значении 14,0. Активность изотопов урана и радия составляет у ($\text{мБк}/\text{дм}^3$): ^{234}U (117–124), ^{238}U (38–48), ^{226}Ra (14–18) и ^{228}Ra (5,7–7,4). Уранизотопное отношение (γ) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в «Инских источниках» варьирует в интервале от 2,6 до 3,2, что говорит о неглубокой циркуляции этих вод по сравнению с

водами Святого источника в с. Верх-Тула, в которых $\gamma=1,3$.

Анализ величин $\delta^{18}\text{O}$, δD вод в комплексе с $\delta^{13}\text{C}$ растворенной в водах углекислоты позволяет ответить на широкий спектр важных вопросов: генезис вод, их взаимодействие с окружением (газами и горными породами), протекание процессов водообмена [32]. При интерпретации данных по стабильной изотопии кислорода и водорода обычно оперируют глобальной (Global Meteoric Water Line – GMWL) и локальной (Local Meteoric Water Line – LMWL) линиями метеорных вод. Первая, предложенная Г. Крейгом [33], описывает глобальное среднегодовое соотношение между δD и $\delta^{18}\text{O}$ (рис. 2, a) в природных метеорных водах уравнением $\delta\text{D}=8,0 \cdot \delta^{18}\text{O}+10$. Линия LMWL, представляющая соотношение относительных концентраций указанных изотопов в заданной области, может существенно отличаться от GMWL. На момент исследования данные по значениям δD и $\delta^{18}\text{O}$ вод НГА очень ограничены [34, 35]. Они могут быть описаны уравнением $\delta\text{D}=7,5 \cdot \delta^{18}\text{O}-5$. Изотопный анализ отобранных образцов вод показал довольно широкую вариацию значений δD (от -139 до -113 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (от -19 до -15 ‰). Для всех исследованных вод пары $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ располагаются между локальной и глобальной линиями метеорных вод (рис. 2, a). Это позволяет сделать вывод об инфильтрационном происхождении природных вод исследуемого региона.

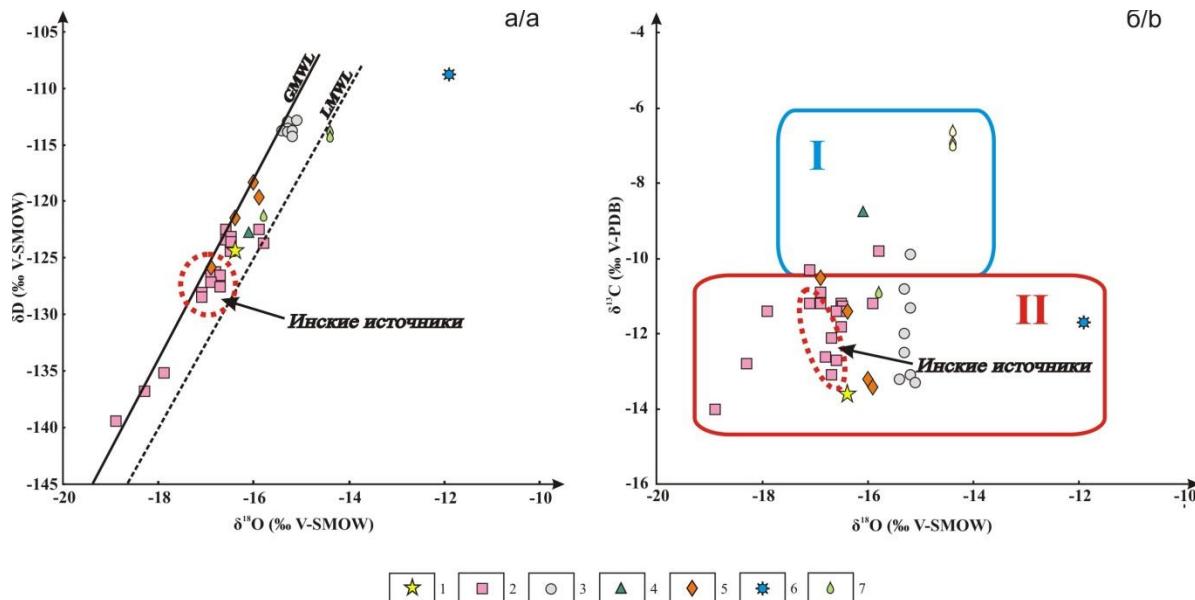


Рис. 2. Изотопный состав H и O (а/а), C и O (б/б) природных вод НГА: 1 – грунтовые воды покровных карбонатных отложений; 2 – воды зоны региональной трещиноватости; 3 – трещинно-жильные воды гранитоидов; 4 – трещинно-жильные воды гранитоидов в условиях антропогенного влияния; 5 – поверхностные воды; 6 – поверхности воды, подверженные влиянию процессов континентального засоления; 7 – поверхности воды в условиях антропогенного влияния

Fig. 2. Isotopic composition of δD and $\delta^{18}\text{O}$ (а/а), $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ (б/б) in natural waters of Novosibirsk city agglomeration: 1 – groundwater of drape carbonates; 2 – waters of the zone of regional fracturing; 3 – fractured vein waters of granitoids; 4 – fissure-vein waters of granitoids under conditions of anthropogenic influence; 5 – surface waters; 6 – surface waters affected by continental salinization; 7 – surface waters under conditions of anthropogenic influence

Данные по изотопному составу растворенного неорганического углерода вод, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, позволяют сделать выводы о взаимодействии вод с окружающей

средой, обнаружить вероятные источники DIC в водах, среди которых можно выделить гидролиз карбонат-содержащих пород, так называемый почвенный

СО₂, атмосферный диоксид углерода, а также органическую (биогенную) углекислоту [36, 37]. Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ исследованных вод НГА варьируют в диапазоне от $-9,0$ до $-14,0\text{‰}$ (рис. 2, б). Согласно данным [38], значение $\delta^{13}\text{C}$ атмосферного CO₂ в широтах Новосибирской области, в зависимости от времени года, колеблется от $-8,0$ до $-9,0\text{‰}$. С учетом этого значения и обеднения соотношения $\delta^{13}\text{C}$ тяжелым изотопом на $1,2\text{‰}$ за счет фракционирования при переходе из атмосферного CO₂ в водорастворенную форму [39] ожидаемое значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ дождевой воды должно варьировать в диапазоне от $-9,2$ до $-10,2\text{‰}$. Очевидно, что ряд образцов (область I), представленных в настоящей работе, попадает в эти рамки и происхождение DIC этих вод, по-видимому, носит атмосферный характер.

Между тем большая часть представленных вод имеет более легкие изотопные отношения C_{DIC} (область II). Наиболее вероятным источником легких изотопов углерода в поверхностных водах представляется почвенная углекислота, сформированная в ходе биогенного распада углерод-содержащих органических остатков (в основном, растительного происхождения), содержащихся в почвах. В зависимости от доминирования растений с определенным типом фотосинтеза (C3 или C4) в исследуемом ареале изотопный состав углерода остатков этих растений может сильно варьировать. Согласно данным [36, 40], значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ в диапазоне от -9 до -14‰ характерны для вод, взаимодействующих с силикатными и карбонатными породами, содержащими остатки растений типа C3.

Изотопно-geoхимические особенности вмещающих пород

Вмещающие отложения впервые макроскопически описаны в составе верхней части верхнедевонской Инской формации, так называемых Шиферных слоев, в монографии А.И. Гусева [41]. Согласно опубликованным материалам, более детальных минералогопетрографических и geoхимических исследований по указанному объекту не проводилось.

Вмещающие породы представлены глинистыми, редко известково-глинистыми сланцами темно-серого (до черного), иногда серого (более светлые разновидности выветрелого облика) цвета, с небольшой примесью алевритового, песчано-алевритового материала (от первых % до 15 %) и тонко-микрокристаллического кальцита (первые %, иногда до 35–40 %). В разной степени (в основном незначительно) проявлены тонкодисперсное ОВ и пирит. Встречаются редкие включения окислов-гидроокислов железа и пятнистое ожелезнение вдоль плоскостей сколов. Характерны субпластовые и наклонные тонкие трещинки, выполненные кальцитом. В составе сланцев преобладающая глинистая часть представлена хорошо окристаллизованными слюдой мусковитового типа и, вероятно, парагонитом (от 25 до 45 %), Mg, иногда Fe-Mg хлоритом (5–20 %), установлены также кварц (20–35 %), полевые шпаты (10–25 %), кальцит. В качестве незначительных примесей отмечаются сидерит (?), пирит, пирротин, псиломелан (?), гранат, амфибол, цеолит (филлипсит).

Второй тип вмещающих пород представлен известняком (известковым туфом) светлым коричневато-серым, участками белесым, сильно пористым, натечной текстурой, микротовым, участками яснокристаллическим, с неравномерно распределенной незначительной примесью мелкоалевритового материала. По результатам электронномикроскопических исследований в составе примеси установлены альбит, калиевый полевой шпат, кварц, амфибол, апатит, эпидот, рутил, титанит, ильменит, магнетит, хлорит. Кальцит в почковидных микротовых образованиях имеет чистый состав, а в яснокристаллических участках в нем появляется небольшая примесь Mg (рис. 3, А, Б). В известково-глинистом сланце в кальците отмечена примесь Fe, Mg, Mn, Sr (рис. 3, В).

Изученный изотопный состав С и O кальцита вмещающих пород характеризуется близкими значениями для большей части образцов: $\delta^{13}\text{C}$ варьирует в узких пределах – от $-3,1$ до $-2,7\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ – от $17,2$ до $18,4\text{‰}$ (рис. 4). Лишь для образца выветрелого глинистого сланца (№ 81б) отмечено облегчение изотопного состава как по углероду (до $-11,0\text{‰}$), так и по кислороду (до $13,9\text{‰}$). Также этот образец по результатам geoхимических исследований характеризуется существенным снижением (в несколько раз) содержания всех элементов-примесей (кроме U), свидетельствующим об активном проявлении процессов выщелачивания на отдельных участках разреза. В остальных образцах содержания элементов-примесей достаточно выдержаны. Спектры РЭ (нормирование относительно хондритовых метеоритов) характеризуются слабым отрицательным наклоном, фиксирующим относительное снижение тяжелых РЭ.

Заключение

Резюмируя вышеизложенное можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что воды «Инских источников» умеренно пресные HCO₃ Mg-Ca состава с величиной общей минерализации от 389 до 536 мг/дм³, содержанием кремния 4,14–8,61 мг/дм³ и органического углерода 0,3–1,5 мг/дм³. Они характеризуются pH от нейтральных до слабощелочных (7,1–8,4), окислительной геохимической обстановкой с Eh +205,3–+231,8 мВ и содержанием O₂ раст. 6,24–12,26 мг/дм³.
2. Активность ²²²Rn в «Инских источниках» изменяется в диапазоне от 7 до 149 Бк/дм³. Природные радионуклиды содержатся в водах (мг/дм³): ²³⁸U ($2,83 \cdot 10^{-3}$ – $4,13 \cdot 10^{-3}$); ²³²Th ($2,39 \cdot 10^{-6}$ – $1,16 \cdot 10^{-5}$) и ²²⁶Ra ($3,83 \cdot 10^{-10}$ – $4,93 \cdot 10^{-10}$). ²³²Th/²³⁸U отношение в водах составляет $8,85 \cdot 10^{-4}$ – $3,61 \cdot 10^{-3}$. ²³⁴U/²³⁸U в «Инских источниках» составляет от 2,6 до 3,2, что говорит о неглубокой циркуляции этих вод по сравнению с водами Святого источника в с. Верх-Тула, в которых $\gamma=1,3$.
3. По изотопному составу воды имеют инфильтрационное происхождение. Диапазон значений $\delta^{18}\text{O}$ в водах меняется от $-17,1$ до $-16,7\text{‰}$ со значениями δD от $-128,4$ до $-126,2\text{‰}$ и вариацией $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ в интервале от $-13,1$ до $-10,3\text{‰}$.

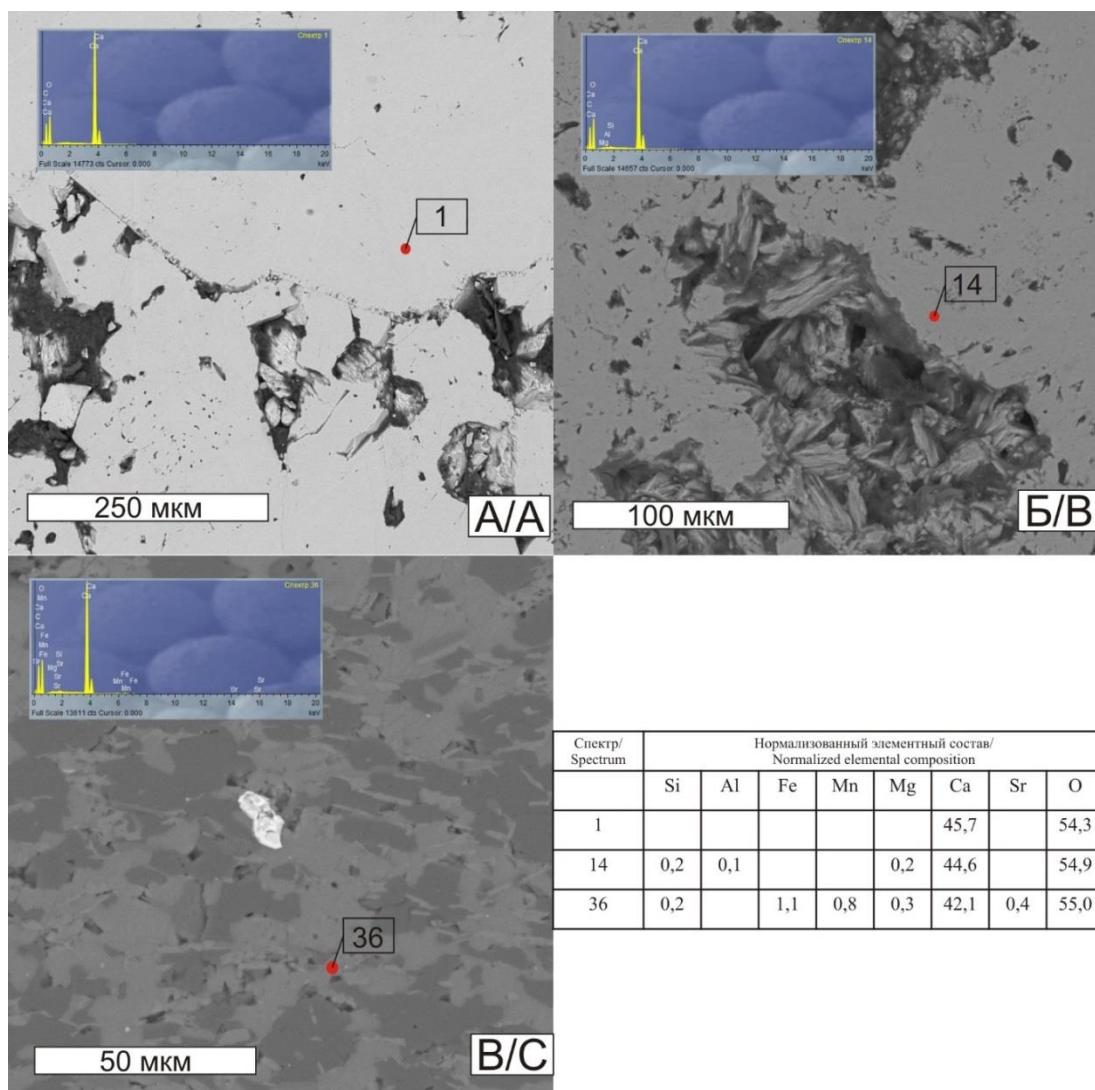


Рис. 3. Состав кальцита вмещающих пород «Инских источников» по результатам рентгеноспектрального микролитогического анализа: А, Б) известковый туф; В) кальцитизированный сланец

Fig. 3. Calcite composition of the host rocks of the Inskie springs according to the results of X-ray spectral microanalysis: A, B) calcareous tuff; C) calcified shale

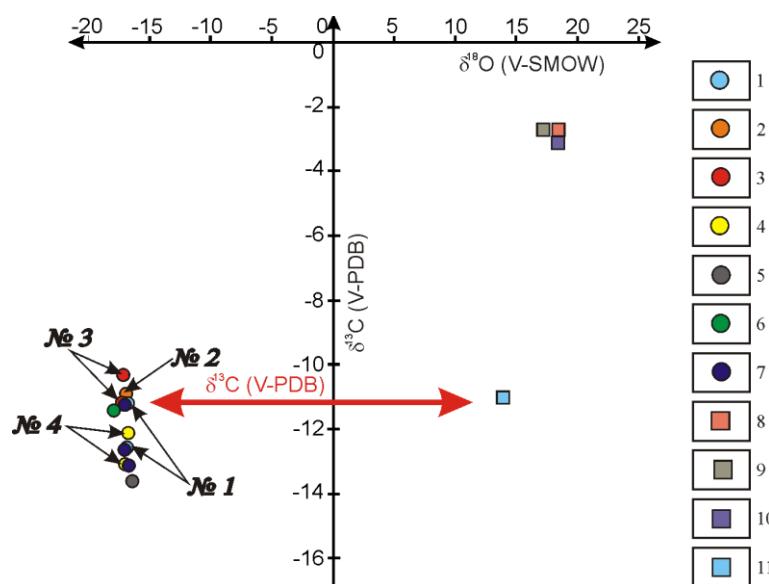


Рис. 4. Изотопный состав C_{DIC} и O в природных водах и породах «Инских источников»: 1 – № 1; 2 – № 2; 3 – № 3; 4 – № 4; 5 – колодец; 6 – скважина; 7 – р. Иня, напротив источников; вмещающие породы: 8 – известково-глинистый сланец, 9 – известковый туф, 10 – сланец, 11 – выветрелый сланец

Fig. 4. Isotopic composition of C_{DIC} and O in natural waters and rocks of the Inskie springs: 1 – no. 1; 2 – no. 2; 3 – no. 3; 4 – no. 4; 5 – well; 6 – borehole; 7 – Inya river, opposite the spring; host rocks: 8 – calcareous clay shale, 9 – calcareous tuff, 10 – shale, 11 – weathered shale

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта ФНИ № 0331-2019-0025 и Российского фонда фунда-

ментальных исследований и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-45-540004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахур А.Е. Интерпретация природных и техногенных радиоактивных аномалий в объектах окружающей среды // Разведка и охрана недр. – 2018. – № 7. – С. 58–62.
2. Дойникова О.А., Тарасон Н.Н., Карташов П.М. Урановая минерализация палеодолинных месторождений Витима // Разведка и охрана недр. – 2018. – № 12. – С. 24–30.
3. Четные изотопы урана в поверхностных водах группы малых озер северо-запада Архангельской области / Е.Н. Зыкова, С.Б. Зыков, Е.Ю. Яковлев, Н.С. Ларионов // Успехи современного естествознания. – 2018. – № 4. – С. 114–120.
4. High radionuclides in groundwater of an inland basin from Northwest China: origin and fate / H. Guo, W. Zhao, H. Li, W. Xiu, J. Shen // ACS Earth and Space Chemistry. – 2018. – V. 2. – № 11. – P. 1137–1144.
5. Monged M.H.E., Hussein M.T., Khater A.E.M. Elemental and radiological aspects of geothermal springs and nearby soil and sediment of Al-Lith area: concentration and risk assessment // Environmental Earth Sciences. – 2018. – V. 77. – № 427.
6. Hydrogeochemical behavior of uranium and thorium in rock and groundwater samples from southeastern of El Baño Guanajuatense, Guanajuato, Mexico / J.I. Morales-Arredondo, M.A.A. Hernández, E. Hernández-Mendiola, R.E. Estrada-Hernández, O.M. Bermea // Environmental Earth Sciences. – 2018. – V. 77. – № 567.
7. Fan W., Hayes K.F., Ellis B.R. Estimating radium activity in shale gas produced brine // Environmental Science & Technology. – 2018. – V. 52. – P. 10839–10847.
8. Поведение изотопов ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U в процессах выветривания вулканических пород с урановой минерализацией (на примере месторождения Тулукуевское, Восточное Забайкалье) / И.В. Чернышев, В.Н. Голубев, А.В. Чугаев, Г.В. Манджиева, Б.И. Гареев // Петрология. – 2019. – Т. 27. – № 4. – С. 446–467.
9. Plant-soil-water interactions: implications from U-Th-Ra isotope analysis in soils, soil solutions and vegetation (Strengbach CZO, France) / F. Chabaux, P. Stille, J. Prunier, S. Gangloff, D. Lemarchand, G. Morvan, J. Nágrel, E. Pelt, M.-C. Pierret, S. Rihs, A.-D. Schmitt, M. Trémolières, D. Viville // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2019. – V. 259. – P. 188–210.
10. Dhurandhar A.P., Ranjan R. Imaging and integration of hydrogeochemical data for characterization of groundwater quality around Jabalpur, India // Bulletin of Engineering Geology and the Environment. – 2019. – V. 79. – P. 109–131.
11. Environmental assessment of radionuclides levels and some heavy metals pollution along Gulf of Suez, Egypt / H.M. Diab, A. Ramadan, M.H.E. Monged, M. Shahin // Environmental Science and Pollution Research. – 2019. – V. 26. – P. 12346–12358.
12. Embaby A., Redwan M. Sources and behavior of trace elements in groundwater in the South Eastern Desert, Egypt // Environmental Monitoring and Assessment. – 2019. – V. 191. – № 686.
13. Radioactivity of Mt. Etna volcano and radionuclides transfer to groundwater / B. Kozlowska, A. Walencik-Lata, S. Giannanco, G. Immè, R. Catalano, G. Mangano // Annals of geophysics. – 2019. – V. 62. – № 5. – VO565.
14. Radium isotopes to trace uranium redox anomalies in anoxic Groundwater / L. Krall, L. Auqué-Sanz, J. García-Orellana, G. Trezzi, E.-L. Tullborg, J. Suksi, D. Porcelli, P. Andersson // Chemical Geology. – 2019. – V. 531. – № 119296.
15. Fractionation of rare earth elements (REEs) and actinides (U and Th) originating from acid thermal water during artificial and natural neutralization processes of surface waters / Y. Ogawa, D. Ishiyama, N. Shikazono, K. Iwane, T. Hoshino, M. Kajiwara, N. Tsuchiya, B. Saini-Eiduka, S.A. Wood // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2019. – V. 249. – P. 247–262.
16. The aqueous chemistry of polonium (Po) in environmental and anthropogenic processes / R. Rama, J. Vaughanb, B. Etschmann, J. Brugger // Journal of Hazardous Materials. – 2019. – V. 380. – № 120725.
17. Yazdizade B., Jafari H., Bagheri R. Geochemical controls on the distribution of radio-trace elements in groundwater resources of Shir-Kuh granitoid aquifer, central Iran // Hydrology Research. – 2019. – V. 50. – № 3. – P. 974–989.
18. Physico-chemical conditions controlling the radionuclides mobilisation in various granitic environments / A.M. El-Mezayen, E.M. Ibrahim, M.G. El-Feky, S.M. Omar, A.M. El-Shabasy, S.A. Taalab // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2020. – P. 1–17.
19. Faraj T., Ragab A., Alfyl M.E. Geochemical and hydrogeological factors influencing high levels of radium contamination in groundwater in arid regions // Environmental Research. – 2020. – V. 184. – № 109303.
20. Geochemical controls on dispersion of U and Th in Quaternary deposits, stream water, and aquatic plants in an area with a granite pluton / C. Yu, T. Berger, H. Drake, Z. Song, P. Peltola, M.E. Åström // Science of the Total Environment. – 2019. – V. 663. – P. 16–28.
21. Geochemical and isotopic (U, Th) variations in lake waters in the Qinghai Lake Basin, Northeast Qinghai-Tibet Plateau, China: origin and paleoenvironmental implications / P. Zhang, H. Cheng, W. Liu, L. Mo, X. Li, Y. Ning, M. Ji, B. Zong, C. Zhao // Arabian Journal of Geosciences. – 2019. – V. 12. – № 92.
22. Distribution characteristics and influencing factors of uranium isotopes in saline lake waters in the northeast of Qaidam Basin / C. Zhao, P. Zhang, X. Li, Y. Ning, L. Tan, R.L. Edwards, X. Yao, H. Cheng // Minerals. – 2020. – V. 10. – № 74.
23. Гусев В.К., Вериго Е.К. Радоновые воды Колывань-Томской складчатой зоны, их использование и охрана // Изменение природных условий под влиянием деятельности человека. – 1984. – С. 99–107.
24. Новиков Д.А., Сухорукова А.Ф., Корнеева Т.В. Гидрохимия и гидрохимия Заельцовско-Мочищенского проявления радионуклидов вод (юг Западной Сибири) // Геодинамика и тектонофизика. – 2018. – Т. 9. – № 4. – С. 1255–1274.
25. Новиков Д.А., Деркачев А.С., Сухорукова А.Ф. Гидрохимия Заельцовско-Мочищенского проявления радионуклидов вод // Интерэкско Гео-Сибирь. – 2019. – Т. 2. – № 1. – С. 125–132.
26. Novikov D.A., Korneeva T.V. Microelements in radon waters of the Zaeltsovsky field (the southern part of West Siberia) // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1172. – № 012096.
27. Корнеева Т.В., Новиков Д.А. Формы миграции химических элементов в радионуклидных водах месторождения «Горводолечебница» (г. Новосибирск) // Труды Фермановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2020. – № 17. – С. 287–291.
28. Novikov D.A., Dultsev F.F., Chernykh A.V. Role of water-rock interactions in the formation of the composition of radon waters of the Zaeltsovsky field (the southern part of West Siberia) // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1451 (1). – № 012007.
29. Первые результаты комплексных изотопно-гидрохимических исследований природных вод Новосибирской городской агломерации / Д.А. Новиков, А.Н. Пыряев, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев, А.Ф. Сухорукова // Интерэкско ГЕО-Сибирь – Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика, Геоэкология: Материалы XVI международной научной конференции. – Новосибирск, 20–24 апреля 2020. – С. 179–194.
30. Новиков Д.А., Вакуленко Л.Г., Сухорукова А.Ф. Геохимия системы вода–порода проявления слаборадоновых вод «Инские источники» (юг Западной Сибири) // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы четвертой Всероссийской научной конференции с международным участием. – Улан-Удэ, 17–20 августа 2020. – С. 88–92.
31. Novikov D.A., Dultsev F.F., Kamenova-Totzeva R., Korneeva T.V. Hydrogeological conditions and hydrogeochemistry of radon waters in the Zaeltsovsky–Mochishche zone of Novosibirsk, Russia // Environmental Earth Sciences. – 2021. – V. 80. – № 216.
32. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросфера. – М.: Научный мир, 2009. – 632 с.
33. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // Science. – 1961. – V. 133. – P. 1702–1703.
34. Первые данные по изотопному составу пластовых вод разрабатываемых нефтяных месторождений Новосибирской области / Д.А. Новиков, А.Н. Пыряев, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев,

- С.В. Рыжкова // Известия Томского политехнического университета. Инженеринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 2. – С. 59–72.
35. The GNIP Database. URL: <https://nucleus.iaea.org/wiser> (дата обращения 10.08.2020).
36. Das A., Krishnaswami S., Bhattacharya S.K. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: Sources of DIC and their magnitudes // Earth and Planetary Science Letters. – 2005. – V. 236. – P. 419–429.
37. Deirmendjian L., Abril G. Carbon dioxide degassing at the groundwater-stream-atmosphere interface: isotopic equilibration and hydrological mass balance in a sandy watershed // Journal of Hydrology. – 2018. – V. 558. – P. 129–143.
38. Лаборатория глобальных наблюдений. URL: <http://www.cmdl.noaa.gov/ccgg/iadv/> (дата обращения 10.08.2020).
39. Zhang J., Quay P.D., Wilbur D.O. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂ // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – V. 59. – Iss. 1. – P. 107–114.
40. O, H, C isotope geochemistry of carbonated mineral springs in central Victoria, Australia: sources of gas and water–rock interaction during dying basaltic volcanism / I. Cartwright, T. Weaver, S. Tweed, D. Ahearn, M. Cooper, C. Czapnik, J. Tranter // Journal of Geochemical Exploration. – 2000. – V. 69–70. – P. 257–261.
41. Гусев А.И. Геологическое строение и полезные ископаемые района г. Новосибирска. Томск: Изд-во Западно-Сибирского Геолого-гидро-геодезического треста, 1934. – 101 с.

Поступила: 14.08.2020 г.

Информация об авторах

Новиков Д.А., кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; доцент кафедры геологии месторождений нефти и газа и кафедры общей и региональной геологии Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

Копылова Ю.Г., кандидат геолого-минералогических наук, главный инженер проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Вакуленко Л.Г., кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории седиментологии Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; доцент Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

Сухорукова А.Ф., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; доцент кафедры общей и региональной геологии Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

Пыряев А.Н., кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории изотопно-аналитической геохимии Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; ассистент кафедры химической и биологической физики Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

Максимова А.А., студент Новосибирского национального исследовательского университета.

Дульцев Ф.Ф., научный сотрудник лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

Черных А.В., научный сотрудник лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

UDC 556.332.52(571.1)

ISOTOPE GEOCHEMICAL FEATURES OF OCCURRENCE OF LOW-RADON WATERS «INSKIE SPRINGS» (SOUTH-WESTERN SIBERIA)

Dmitry A. Novikov^{1,2},
NovikovDA@ipgg.sbras.ru

Yulia G. Kopylova³,
unpc_voda@mail.ru

Lyudmila G. Vakulenko^{1,2},
Vakulenolg@ipgg.sbras.ru

Anna F. Sukhorukova^{1,2},
SukhorukovaAF@ipgg.sbras.ru

Aleksandr N. Pyrayev^{4,2},
pyrayev@igm.nsc.ru

Anastasia A. Maksimova²,
rock.nastaya64@gmail.com

Fedor F. Dultsev¹,
DultsevFF@ipgg.sbras.ru

Anatoliy V. Chernykh¹,
ChernykhAV@ipgg.sbras.ru

¹ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS,
3/6, Koptyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

² Novosibirsk State University,
1, Pirogov street, Novosibirsk, 630090, Russia.

³ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

⁴ Institute of Geology and Mineralogy SB RAS,
3, Koptyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russia

The relevance of the research lies in obtaining the first isotope-geochemical data on natural waters and host rocks of the «Inskie springs» occurrence of low-radon waters.

The aim of the research is to study the peculiarities of chemical composition of natural waters and water-bearing rocks and obtain the first information on the total α - and β -activity of natural waters, the activity of ^{222}Rn and the isotopic composition of δD , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, ^{234}U , ^{238}U , ^{226}Ra and ^{228}Ra .

Methods. Sampling was carried out in accordance with generally accepted techniques. Laboratory study of the chemical composition by titrimetry, ion chromatography, inductively coupled plasma mass spectrometry was carried out at the Problem Research Laboratory of Hydrogeochemistry of the TPU School of Natural Resources. The analysis of the complex of isotopic ratios δD , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of waters and dissolved inorganic carbon was carried out at the Center for Collective Use of the IGM SB RAS using the Isotope Ratio Mass Spectrometer FinniganTM MAT 253. Data on the total α - and β -activity of natural waters, as well as the activities of ^{234}U , ^{238}U , ^{226}Ra and ^{228}Ra were obtained using gamma and alpha spectrometry (after preliminary radiochemical sample preparation).

Results. In 2019, 35 km from Novosibirsk, far from the known granite massifs, the «Inskie springs» occurrence of low-radon waters was discovered, referring to the waters of the regional fracture zone. The work presents the first results of their geochemical studies. The waters are moderately fresh $\text{HCO}_3 \text{ Mg-Ca}$ with a total mineralization from 389 to 536 mg/dm³ with a silicon content of 4,14–8,61 mg/dm³. They are characterized by pH from neutral to slightly alkaline (7,1–8,4), oxidative geochemical environment with Eh +205,3 →+231,8 mV and $\text{O}_2\text{dissolved}$ content of 6,24–12,26 mg/dm³. The activity of ^{222}Rn varies in the range of 7–149 Bq/dm³; contents: ^{238}U from $2,83 \cdot 10^{-3}$ to $4,13 \cdot 10^{-3}$ mg/dm³ and ^{232}Th from $2,39 \cdot 10^{-6}$ to $1,16 \cdot 10^{-5}$ mg/dm³. According to the isotopic composition, the origin of water is infiltration. The range of $\delta^{18}\text{O}$ values in waters varies from -17,1 to -16,7 ‰ with δD values from -128,4 to -126,2 ‰ and $\delta^{13}\text{C}$ variation is in the range of -13,1 to -10,3 ‰. The host rocks are dark gray (to black) shales, sometimes gray, with a small admixture of silty and sandy-silty material. The isotopic composition of calcite in the host rocks is characterized by similar values: $\delta^{13}\text{C}$ varies from -3,1 to -2,7 ‰, $\delta^{18}\text{O}$ – from 17,2 to 18,4 ‰. Weathered clay shales are characterized by lower contents of $\delta^{13}\text{C}$ (up to -11,0 ‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (up to 13,9 ‰). Also, according to the results of geochemical studies, these samples are characterized by a significant decrease in the content of all trace elements (except for U), which indicates active interaction of waters with the host rocks.

Key words:

Radon waters, stable isotope, uranium-isotope ratio, uranium, radium, radon, new occurrence of radon waters «Insky spring», Novosibirsk urban agglomeration, Western Siberia.

The research was financially supported by the FSR no. 0331-2019-0025 and the Russian Foundation for Basic Research as part of the scientific project no. 19-45-540004.

REFERENCES

1. Bakur A.E. Interpreting technogenic and nontechnogenic radioactive anomalies in environmental objects. *Prospect and protection of mineral resources*, 2018, no. 7, pp. 58–62. In Rus.
2. Doynikova O.A., Tarasov N.N., Kartashov P.M. Uranium mineralization of Vitim paleovalleys deposits. *Prospect and protection of mineral resources*, 2018, no. 12, pp. 24–30. In Rus.
3. Zykova E.N., Zykov S.B., Yakovlev E.Yu., Larionov N.S. Evolutionary isotopes of uranium in surface waters of the group of small lakes of the northwest of the Arkhangelsk region. *Advances in current natural sciences*, 2018, no. 4, pp. 114–120. In Rus.
4. Guo H., Zhao W., Li H., Xiu W., Shen J. High radionuclides in groundwater of an inland basin from Northwest China: Origin and fate. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2018, vol. 2, no. 11, pp. 1137–1144.

5. Monged M.H.E., Hussein M. T., Khater A.E.M. Elemental and radiological aspects of geothermal springs and nearby soil and sediment of Al-Lith area: concentration and risk assessment. *Environmental Earth Sciences*, 2018, vol. 77, no. 427.
6. Morales-Arredondo J.I., Hernández M.A.A., Hernández-Mendiola E., Estrada-Hernández R.E., Bermea O.M. Hydrogeochemical behavior of uranium and thorium in rock and groundwater samples from southeastern of El Bajío Guanajuatense, Guanajuato, Mexico. *Environmental Earth Sciences*, 2018, vol. 77, no. 567.
7. Fan W., Hayes K.F., Ellis B.R. Estimating radium activity in shale gas produced brine. *Environmental Science & Technology*, 2018, vol. 52, pp. 10839–10847.
8. Chernyshev I.V., Golubev V.N., Chugaev A.V., Mandzhieva G.V., Gareev B.I. Behavior of the ^{238}U , ^{235}U , and ^{234}U isotopes at weathering of volcanic rocks with U mineralization: a case study at the Tulukuevskoe deposit, eastern Transbaikalia. *Petrology*, 2019, vol. 27, no. 4, pp. 407–424. In Rus.
9. Chabaux F., Stille P., Prunier J., Gangloff S., Lemarchand D., Morvan G., Nâgrel J., Pelt E., Pierret M.-C., Rihs S., Schmitt A.-D., Trémolières M., Viville D. Plant-soil-water interactions: Implications from U-Th-Ra isotope analysis in soils, soil solutions and vegetation (Strengbach CZO, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, vol. 259, pp. 188–210.
10. Dhurandhar A.P., Ranjan R. Imaging and integration of hydrogeochemical data for characterization of groundwater quality around Jabalpur, India. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 2019, vol. 79, pp. 109–131.
11. Diab H.M., Ramadan A., Monged M.H.E., Shahin M. Environmental assessment of radionuclides levels and some heavy metals pollution along Gulf of Suez, Egypt. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, vol. 26, pp. 12346–12358.
12. Embaby A., Redwan M. Sources and behavior of trace elements in groundwater in the South Eastern Desert, Egypt. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, vol. 191, no. 686.
13. Kozłowska B., Walencik-Lata A., Giannamico S., Immè G., Catalano R., Mangano G. «Radioactivity of mt. Etna volcano and radionuclides transfer to groundwater». *Annals of geophysics*, 2019, vol. 62, no. 5, VO565.
14. Krall L., Auqué-Sanz L., Garcia-Orellana J., Trezzi G., Tullborg E.-L., Suksi J., Porcelli D., Andersson P. Radium isotopes to trace uranium redox anomalies in anoxic Groundwater. *Chemical Geology*, 2019, vol. 531, no. 119296.
15. Ogawa Y., Ishiyama D., Shikazono N., Iwane K., Hoshino T., Kajiwara M., Tsuchiya N., Saini-Eiduka B., Wood S.A. Fractionation of rare earth elements (REEs) and actinides (U and Th) originating from acid thermal water during artificial and natural neutralization processes of surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, vol. 249, pp. 247–262.
16. Rama R., Vaughan B., Etschmann B., Brugger J. The aqueous chemistry of polonium (Po) in environmental and anthropogenic processes. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, vol. 380, no. 120725.
17. Yazdizadeh B., Jafari H., Bagheri R. Geochemical controls on the distribution of radio-trace elements in groundwater resources of Shir-Kuh granite aquifer, central Iran. *Hydrology Research*, 2019, vol. 50, no. 3, pp. 974–989.
18. El-Mezayen A.M., Ibrahim E.M., El-Feky M.G., Omar S.M., El-Shabasy A.M., Taalab S.A. Physico-chemical conditions controlling the radionuclides mobilisation in various granitic environments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2020, pp. 1–17.
19. Faraj T., Ragab A., Alfyl M.E. Geochemical and hydrogeological factors influencing high levels of radium contamination in groundwater in arid regions. *Environmental Research*, 2020, vol. 184, no. 109303.
20. Yu C., Berger T., Drake H., Song Z., Peltola P., Åström M.E. Geochemical controls on dispersion of U and Th in Quaternary deposits, stream water, and aquatic plants in an area with a granite pluton. *Science of the Total Environment*, 2019, vol. 663, pp. 16–28.
21. Zhang P., Cheng H., Liu W., Mo L., Li X., Ning Y., Ji M., Zong B., Zhao C. Geochemical and isotopic (U, Th) variations in lake waters in the Qinghai Lake Basin, Northeast Qinghai-Tibet Plateau, China: origin and paleoenvironmental implications. *American Journal of Geosciences*, 2019, vol. 12, no. 92.
22. Zhao C., Zhang P., Li X., Ning Y., Tan L., Edwards R.L., Yao X., Cheng H. Distribution Characteristics and Influencing Factors of Uranium Isotopes in Saline Lake Waters in the Northeast of Qaidam Basin. *Minerals*, 2020, vol. 10, no. 74.
23. Gusev V.K., Verigo E.K. Radonovye vody Kolyvan-Tomskoy skladchatoy zony, ikh ispolzovaniye i okhrana [Radon waters of the Kolyvan-Tomsk folded zone, their use and protection]. *Izmenenie prirodnykh usloviy pod vliyaniyem deyatelnosti cheloveka*, 1984, pp. 99–107.
24. Novikov D.A., Sukhorukova A.F., Korneeva T.V. Hydrogeology and hydrogeochemistry of the Zaeltsovsko-Mochishchensky zone of radon waters in the southern West Siberia. *Geodynamics & Tectonophysics*, 2018, vol. 9, no. 4, pp. 1255–1274. In Rus.
25. Novikov D.A., Derkachev A.S., Sukhorukova A.F. Hydrogeochemistry of the Zaeltsovsky-Mochishche field of radon waters. *Interexpo GEO-Siberia*, 2019, vol. 2, no. 1, pp. 125–132. In Rus.
26. Novikov D.A., Korneeva T.V. Microelements in radon waters of the Zaelsovsky field (the southern part of West Siberia). *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1172, no. 012096.
27. Korneeva T.V., Novikov D.A. Migration forms of chemical elements in radon waters of the Gorvodolechebnitsa field. Novosibirsk. *Proceedings of the Fersmanov Scientific Session of the State Institute of the KSC RAS*, 2020, no. 17, pp. 287–291. In Rus.
28. Novikov D.A., Dultsev F.F., Chernykh A.V. Role of water-rock interactions in the formation of the composition of radon waters of the Zaeltsovsky field (the southern part of West Siberia). *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, vol. 1451 (1), no. 012007.
29. Novikov D.A., Pyryaev A.N., Chernykh A.V., Dultsev F.F., Sukhorukova A.F. Pervye rezul'taty izotopno-gidrogeokhimicheskikh issledovanii prirodnykh vod Novosibirskoy gorodskoy aglomeratsii [The first results of integrated isotope-hydrogeochemical studies of natural waters in the Novosibirsk urban agglomeration]. *Interexpo GEO-Sibir. Nedropolzovanie. Gornoe delo. Napravleniya i tekhnologii poiska, razvedki i razrabotki mestorozhdeniy poleznykh iskopаемых. Ekonomika. Geokologiya. Materialy XVI mezdunarodnoy nauchnoy konferentsii* [Interexpo GEO-Siberia. Subsoil use. Mining. Directions and technologies of prospecting, exploration and development of mineral deposits. Economy. Geology. Proc. of the XVI International Scientific Conference]. Novosibirsk, April 20–24, 2020. pp. 179–194.
30. Novikov D.A., Vakulenko L.G., Sukhorukova A.F. Geokhimiya sistemy voda–poroda pravleniya slaboradonovyykh vod «Inskie isrochini» [Geochemistry of the water–rock system of weak hydro–radon occurrence «Inskie springs» (south of Western Siberia)]. *Geologicheskaya evolyutsiya vzaimodeystviya vody s gornymi porodami. Materialy chetvertoy Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Water–rock interaction: geological evolution. Proc. of the fourth All-Russian scientific conference with international participation]. Ulan-Ude, 17–20 August 2020. pp. 88–92.
31. Novikov D.A., Dultsev F.F., Kamenova-Totzeva R., Korneeva T.V. Hydrogeological conditions and hydrogeochemistry of radon waters in the Zaeltsovsky–Mochishche zone of Novosibirsk, Russia. *Environmental Earth Sciences*, 2021, vol. 80, no. 216.
32. Ferronsky V.I., Polyakov V.A. *Izotopiya gidrosfery* [Isotopy of the hydrosphere]. Moscow, Nauchny mir Publ., 2009. 632 p.
33. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 1961, vol. 133, pp. 1702–1703.
34. Novikov D.A., Pyryaev A.N., Chernykh A.V., Dultsev F.F., Ryzhkova S.V. The first data on the isotopic composition of stratal waters of the developed oil fields in Novosibirsk region. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 2, pp. 59–72. In Rus.
35. The GNIP Database. Available at: <https://nucleus.iaea.org/wiser> (accessed 10 August 2020).
36. Das A., Krishnaswami S., Bhattacharya S.K. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: sources of DIC and their magnitudes. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, vol. 236, pp. 419–429.
37. Deirmendjian L., Abril G. Carbon dioxide degassing at the groundwater-stream-atmosphere interface: isotopic equilibration and hydrological mass balance in a sandy watershed. *Journal of Hydrology*, 2018, vol. 558, pp. 129–143.

38. *Laboratoriya globalnykh nablyudeny* [Global Monitoring Laboratory]. Available at: <http://www.cmdl.noaa.gov/ccgg/fadv/> (accessed 10 August 2020).
39. Zhang J., Quay P.D., Wilbur D.O. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, vol. 59, Iss. 1, pp. 107–114.
40. Cartwright I., Weaver T., Tweed S., Ahearne D., Cooper M., Czapnik C., Tranter J. O, H, C isotope geochemistry of carbonated mineral springs in central Victoria, Australia: sources of gas and water–rock interaction during dying basaltic volcanism. *Journal of Geochemical Exploration*, 2000, vol. 69–70, pp. 257–261.
41. Gusev A.I. *Geologicheskoe stroyenie i poleznye iskopayemye rayona g. Novosibirска* [Geological structure and minerals of the region of Novosibirsk]. Tomsk, West Siberian Geological-Hydro-Geodetic Trust Publ., 1934. 101 p.

Received: 14 August 2020.

Information about the authors

Dmitry A. Novikov, Cand. Sc., head of the laboratory, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences; associate professor, Novosibirsk State University.

Yulia G. Kopylova, Cand. Sc., senior scientific laboratory, National Research Tomsk Polytechnic University.

Lyudmila G. Vakulenko, leading researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences; associate professor, Novosibirsk State University.

Anna F. Sukhorukova, Cand. Sc., researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences; associate professor, Novosibirsk State University.

Aleksandr N. Pyrayev, Cand. Sc., researcher, Institute of Geology and Mineralogy of SB of RAS, assistant, Novosibirsk State University.

Anastasia A. Maksimova, student, Novosibirsk State University.

Fedor F. Dultsev, researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences.

Anatoliy V. Chernykh, researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences.

УДК 614.876:504.054

РАДИАЦИОННО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ АГРОЭКОСИСТЕМ В РАЙОНЕ БЕЛОЯРСКОЙ АЭС

Панов Алексей Валерьевич¹,
riar@mail.ru

Трапезников Александр Викторович²,
vera_zar@mail.ru

Кузнецов Владимир Константинович¹,
vkuzn@yandex.ru

Коржавин Александр Васильевич²,
BFS_zar@mail.ru

Исамов Низаметдин Низаметдинович¹,
nizomis@yandex.ru

Гешель Ирина Викторовна¹,
igeshel@yandex.ru

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии,
Россия, 249032, г. Обнинск, Киевское шоссе, 109 км.

² Институт экологии растений и животных Уральского отделения РАН,
Россия, 620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 202.

Актуальность. Поступление в окружающую среду техногенных радионуклидов при эксплуатации АЭС может привести к их аккумуляции в отдельных звеньях трофической цепи, что повлияет на формирование дозовых нагрузок на население. Сельскохозяйственная продукция и местные продукты питания, производящиеся вблизи АЭС, являются одним из основных источников поступления радионуклидов в организм человека, проживающего в районе размещения атомной электростанции.

Цель: оценка современной радиационной обстановки в районе Белоярской АЭС и АО «Институт реакторных материалов» на основе созданной системы радиационно-экологического мониторинга аграрных экосистем.

Объекты. Мониторинговые исследования аграрных экосистем проведены в 2013 и 2019 гг. в 30-км зоне вокруг радиационно-опасных объектов. На различном расстоянии и направлениях от них заложены контрольные участки на пашне – 15, лугопастбищных угодьях – 13 и огородах населенных пунктов – 13. На контрольных участках измеряли мощность дозы, отбирали пробы почв, продукции растениеводства, кормопроизводства и продуктов питания.

Методы. Всего исследовано в 2013 г. – 137, в 2019 г. – 94 образца. В компонентах агроэкосистем оценивали содержание ⁴⁰K, ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs и ^{239,240}Ru. В сельскохозяйственной и пищевой продукции дополнительно определяли ³H и ¹⁴C.

Результаты. Показано, что содержание ⁹⁰Sr в почве агроэкосистем в районе радиационно-опасных объектов составляет 4,3...7,2 Бк/кг, ¹³⁷Cs варьирует в пределах 7,5...18,9 Бк/кг. Диапазон вариации содержания естественных радионуклидов составляет: для ⁴⁰K 286...432 Бк/кг, для ²²⁶Ra 16,1...21,7 Бк/кг, для ²³²Th 20,1...25,5 Бк/кг. Среднее содержание ^{239,240}Ru в почве агроэкосистем составило 0,13 Бк/кг при вариации 0,07...0,25 Бк/кг. Мощность дозы находилась в диапазоне 0,08...0,13 мкЗв/ч, при среднем 0,10 мкЗв/ч. Уровни загрязнения ¹³⁷Cs пашни варьировали в пределах: 1,1...3,9 кБк/м² в 2013 г. и 1,3...2,5 кБк/м² в 2019 г. Диапазон данных по плотностям загрязнения ¹³⁷Cs лугопастбищных угодий оказался шире: 1,5...4,5 кБк/м² в 2013 г. и 1,6...5,2 кБк/м² в 2019 г. Плотности загрязнения ¹³⁷Cs почв огородов находились в пределах 0,9...7,7 кБк/м². Содержание ⁴⁰K в продукции растениеводства района АЭС варьировало в пределах от 48 до 526 Бк/кг, что определяется видовыми особенностями растений и характеристиками почв, где выращиваются культуры. В продукции кормопроизводства накопление ⁴⁰K отмечено в диапазоне 260...543 Бк/кг, в продукции животноводства в пределах 18...97 Бк/кг. Удельная активность радионуклидов в зерне отмечена в диапазонах: для ⁹⁰Sr 1,03...2,8 Бк/кг, для ¹³⁷Cs 0,15...0,94 Бк/кг. Максимальные уровни накопления ¹³⁷Cs зафиксированы в ячмене (0,94 Бк/кг) и были ниже норматива СанПиН в 64 раза. Среди овощей, картофеля и бахчевых максимальные уровни удельной активности как ⁹⁰Sr (0,84 Бк/кг), так и ¹³⁷Cs (0,26 Бк/кг) отмечались в свекле в 2013 г., однако они были ниже нормативов СанПиН в 45 и 300 раз, соответственно. В соломе зерновых среднее содержание ⁹⁰Sr варьировало в пределах 2,3...3,6 Бк/кг, ¹³⁷Cs 0,7...2,1 Бк/кг. В травостое этот диапазон составлял 1,2...3,5 Бк/кг для ⁹⁰Sr и 0,5...1,8 Бк/кг для ¹³⁷Cs, соответственно. Максимальные уровни удельной активности ⁹⁰Sr в соломе (3,6 Бк/кг) оказались в 50 раз ниже норматива по содержанию этого радионуклида в кормах, по ¹³⁷Cs (2,1 Бк/кг) эта разница составила 190 раз. Максимальные уровни содержания ⁹⁰Sr в траве (3,5 Бк/кг) были в 14 раз ниже норматива, по ¹³⁷Cs (1,76 Бк/кг) почти в 56 раз. В 2013 и 2019 гг. динамика содержания техногенных радионуклидов в молоке была разнонаправленной: по ⁹⁰Sr оно несколько возросло, по ¹³⁷Cs уменьшилось. Однако даже максимальные значения удельной активности ⁹⁰Sr (0,41 Бк/л) и ¹³⁷Cs (0,11 Бк/л) в молоке оказались ниже граничных уровней, установленных нормативами СанПиН в 60 раз по радиостронцию и в 900 раз по радиоцезию. Нормируемое содержание ¹³⁷Cs в говядине (0,12 Бк/кг) в 2019 г. оказалось более чем в 1,5 тыс. раз ниже требований СанПиН. Показано, что ³H и ¹⁴C в сельскохозяйственных и пищевых продуктах в большей степени накапливаются в кормах сельскохозяйственных животных (82...255 Бк/кг), чуть меньше в продовольственном зерне (40...82 Бк/кг). Далее по степени накопления ³H и ¹⁴C следуют молоко и картофель (10...95 Бк/кг) и в наименьшей степени данные радионуклиды аккумулируются в овощах (3...8 Бк/кг). Результаты радиационно-экологического мониторинга агроэкосистем показали, что многолетние нормализованные выбросы Белоярской АЭС и АО «Институт реакторных материалов» не привели к регистрируемому увеличению содержания техногенных радионуклидов в почве, сельскохозяйственной продукции и продуктах питания по сравнению с региональным фоном. Отмечена необходимость дальнейшего изучения закономерностей накопления ³H и ¹⁴C в сельскохозяйственной и пищевой продукции района размещения АЭС.

Ключевые слова:

Атомная электростанция, радиационная безопасность, радионуклиды, сельскохозяйственная продукция, продукты питания, радиационный контроль, почва, плотность загрязнения.

Введение

Более чем 65-летний опыт эксплуатации АЭС в технологически штатном режиме не выявил негативного влияния атомных электростанций на человека и живые организмы (биоту). В то же время даже в условиях нормальной работы АЭС производит в строго регламентированных количествах выбросы газоаэрозолей и сбросы технологических вод, содержащих радионуклиды [1–3]. Поступление в окружающую среду техногенных радионуклидов станционного происхождения может привести к их аккумуляции в отдельных звеньях трофической цепи, что влияет на формирование дополнительных дозовых нагрузок на население. Сельскохозяйственная продукция и местные продукты питания, производящиеся вблизи АЭС, являются одним из основных источников поступления радионуклидов в организм человека, проживающего в районе размещения атомной электростанции [4]. Критические звенья сельскохозяйственных цепочек для разных регионов могут отличаться, что обусловлено почвенно-климатическими условиями, спецификой ведения агропромышленного производства и особенностями рационов питания населения. Важность оценки воздействия АЭС на сферу сельскохозяйственного производства для обеспечения радиационной безопасности населения ставит задачу разработки программы, организации и проведения радиационно-экологического мониторинга (РЭМ) агроэкосистем, который должен дать необходимую информацию для анализа последствий влияния работы атомных электростанций на человека и окружающую среду.

На Российских АЭС в настоящее время эксплуатируются несколько типов реакторов (РБМК, ВВЭР, БН, ЭГП) разной мощности. В выполненных ранее исследованиях на основе результатов многолетних наблюдений даны оценки воздействия нормализованных выбросов атомных станций на агроэкосистемы и накопления радионуклидов в местных пищевых продуктах от работы реакторов ВВЭР (Ростовская АЭС) и РБМК (Курская АЭС) [5, 6]. В настоящей статье представлен анализ радиоэкологической ситуации в сельском хозяйстве района Белоярской АЭС и влияния эксплуатации реакторов на быстрых нейтронах (БН-600 и БН-800) на загрязнение радионуклидами сельскохозяйственной и пищевой продукции местного производства.

Белоярская атомная станция (БАЭС) является единственной в стране АЭС с разными типами энергоблоков. Первые два реактора на тепловых нейтронах (АМБ-100 и АМБ-200), запущенные в 1964 и 1967 гг., остановлены более 30 лет назад и сейчас находятся на стадии вывода из эксплуатации. Реакторы № 3 (БН-600 работает с 1980 г.) и № 4 (БН-800 введен в действие в 2016 г.) на быстрых нейтронах эксплуатируются, вырабатывая ежегодно более 8 млрд кВтч электроэнергии. Энергоблок БН-800 с жидким натрием в качестве теплоносителя является на сегодняшний день крупнейшим в мире реактором на быстрых нейтронах [7, 8].

БАЭС расположена в 42 км от г. Екатеринбург и в 3,5 км от г. Заречный на берегу Белоярского водохранилища – водоема-охладителя атомной станции. Радиус санитарно-защитной зоны АЭС составляет 3–5 км в границах промплощадки станции, включая территсию Ольховского болота (5 км от АЭС) и трубопровод хозфекального коллектора. Зона наблюдения атомной станции ограничена радиусом 13 км. К промплощадке БАЭС примыкает территория АО «Институт реакторных материалов» (ИРМ), в котором эксплуатируется реактор бассейнового типа ИВВ-2М мощностью 15 МВт (запущен в 1966 г.). Поскольку радионуклидный состав выбросов ИРМ аналогичен таковым с БАЭС, то при оценке воздействия на окружающую среду, обусловленного радиоактивными выпадениями, указанные радиационно-опасные объекты обычно рассматриваются вместе [7, 8]. Необходимо отметить, что радиоэкологическая обстановка в регионе БАЭС определяется многофакторным воздействием. Это не только выбросы и сбросы самой атомной станции и ИРМ, но и глобальный радиационный фон, выбросы расположенных на расстоянии 125 км предприятий ФГУП «ПО «Маяк», радиоактивное загрязнение ВУРСа и, в некоторой степени, чернобыльские выпадения [9, 10]. Поэтому при оценке вклада выбросов БАЭС и ИРМ в общее радиоактивное загрязнение района их размещения, обычно применяется сравнение с региональным фоновым уровнем содержания радионуклидов в компонентах окружающей среды, включая аграрные.

В отличие от районов расположения Ростовской и Курской АЭС [5, 6], где земли сельскохозяйственного назначения занимают 93 и 90 % территории, соответственно, в зоне наблюдения Белоярской атомной станции площадь агроэкосистем составляет лишь 5,3 % (сельскохозяйственное производство – 4,6 %, сады и огороды – 0,8 %) [11]. В 15–30 километровой зоне влияния БАЭС площадь сельскохозяйственных угодий существенно увеличивается, особенно в южном направлении. На этих землях ведут агропромышленное производство 21 предприятие и 114 крестьянских и фермерских хозяйств. Наиболее крупными агропредприятиями региона БАЭС являются: ОАО «Косулинское», Птицефабрика «Свердловская», ОАО «Колос», ООО «Некрасово», ФГУП «УЧХОЗ «Уралец», АО АПК «Белореченский», ПК «Мезенское». Основные виды производимой сельскохозяйственной продукции – зерно, картофель, овощи, молоко, мясо, яйца. В структуре сельскохозяйственных угодий 30-км зоны влияния БАЭС пашня занимает 87,9 % от общей площади, кормовые угодья (сено-косяки и пастбища) составляют 12,1 %.

Почвенный покров сельскохозяйственных земель района БАЭС определяют дерново-подзолистые почвы с пятнами темно-серых лесных. На западе и юге встречаются черноземы выщелоченные. Гранулометрический состав почв варьирует от супесей до суглинков с преобладанием почв легкого и среднего гранулометрического состава. Пахотные почвы преимущественно слабокислые или близкие к нейтральным.

Газоаэрозольные выбросы БАЭС и ИРМ через воздушный бассейн поступают на почвенно-растительный покров сельскохозяйственных угодий и на поверхность водоемов, использующихся в том числе для орошения полей и водопоя сельскохозяйственных животных. Таким образом, агрокосистемы с их большой открытой площадью являются естественными природными планшетами, аккумулирующими долгоживущие радионуклиды выбросов БАЭС и ИРМ. Учитывая важность путей поступления техногенных радионуклидов в организм человека с местными сельскохозяйственными пищевыми продуктами, целью настоящей работы являлась оценка современной радиационной обстановки в районе Белоярской АЭС и АО «Институт реакторных материалов» на основе созданной системы радиационно-экологического мониторинга аграрных экосистем.

Материалы и методика исследования

В соответствии с рекомендациями МАГАТЭ [12], требованиями МУ-13.5.13-00 [13] и разработанным методологическим подходом [4] в 2013 г. в районе размещения БАЭС создана сеть РЭМ агрокосистем. На

различном расстоянии и направлениях от атомной электростанции заложены контрольные участки – 15 на пашне, 13 на лугопастбищных угодьях и 13 на огородах населенных пунктов. Контрольные участки выбирались с учетом «розы ветров» в период вегетации растений и выпаса животных так, чтобы на доминирующих типах почв региона велось возделывание основных сельскохозяйственных культур, обеспечивая таким образом оценку максимально возможного воздействия БАЭС и ИРМ на агрокосистемы. Количество контрольных участков, их размещение и число отбираемых проб являлось достаточным для пространственной характеристики уровней содержания радионуклидов в почве агрокосистем и сельскохозяйственной продукции. Пашня в 30-км зоне влияния атомной электростанции преимущественно расположена в южном и юго-восточных направлениях на расстоянии 15–30 км от станции; лугопастбищные угодья – во всех направлениях, кроме северного, на расстоянии 10–30 км от БАЭС; огороды на территории населенных пунктов выбраны равномерно в разных направлениях от АЭС на расстоянии от 5 до 30 км (рис. 1).

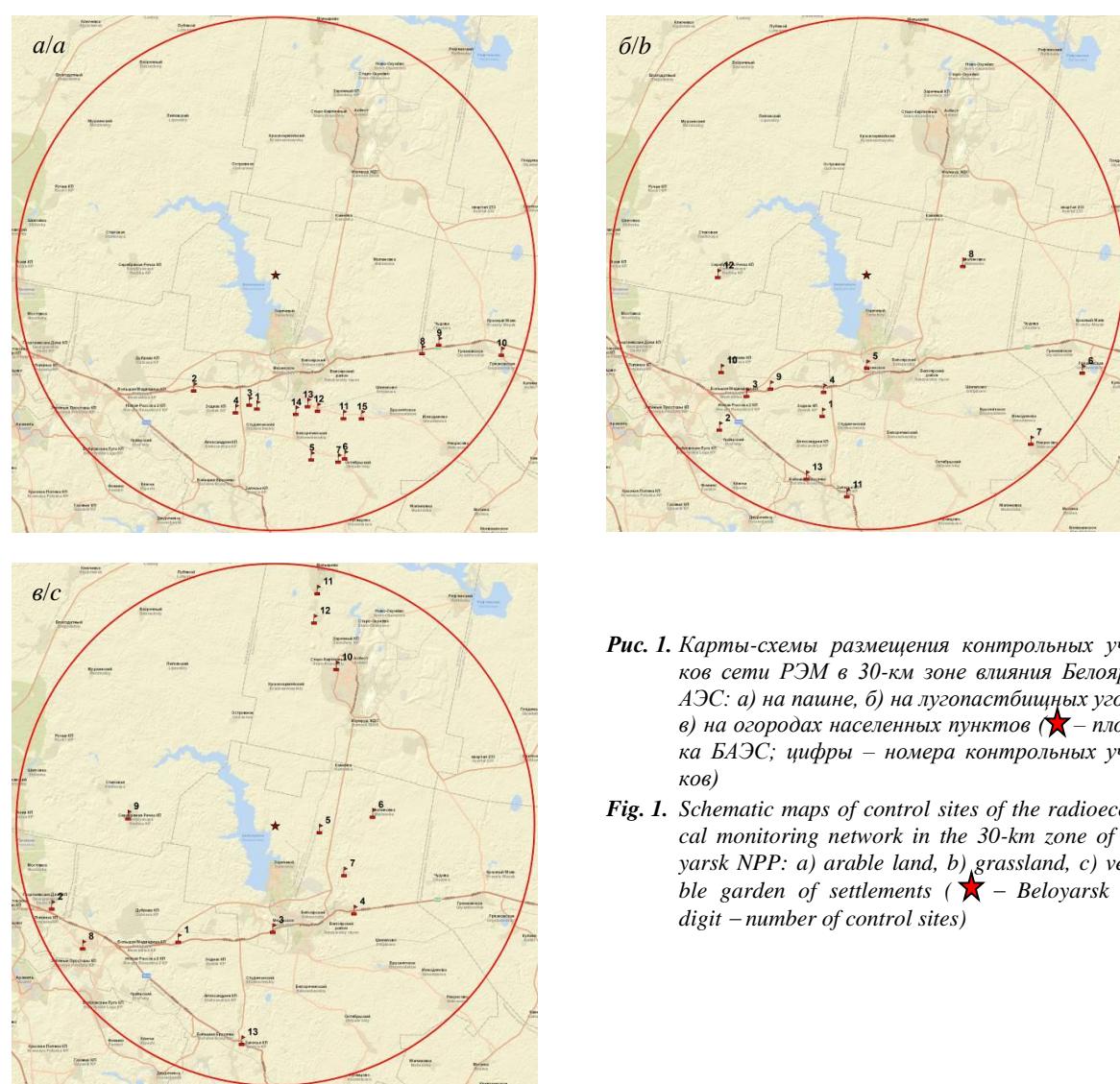


Рис. 1. Карты-схемы размещения контрольных участков сети РЭМ в 30-км зоне влияния Белоярской АЭС: а) на пашне, б) на лугопастбищных угодьях, в) на огородах населенных пунктов (★ – площадка БАЭС; цифры – номера контрольных участков)

Fig. 1. Schematic maps of control sites of the radioecological monitoring network in the 30-km zone of Beloyarsk NPP: a) arable land, b) grassland, c) vegetable garden of settlements (★ – Beloyarsk NPP; digit – number of control sites)

Мониторинговые исследования проводились в одно и то же время (август) в 2013 г. на этапе завершения строительства энергоблока БН-800 и в 2019 г., через три года после начала его промышленной эксплуатации. Это дало возможность оценить как многолетнее влияние работы реактора БН-600 на агроэкосистемы, так и изменение радиоэкологической ситуации после начала функционирования нового энергоблока БН-800.

На контрольных участках измеряли мощность амбиентного эквивалента дозы (МАЭД), отбирали пробы почв (на пашне пахотный горизонт глубиной 0–20 см, на лугах и пастбищах верхний слой почвы глубиной 0–10 см), продукции растениеводства, кормопроизводства и животноводства. На пастбищных участках № 10 и № 12 брались пробы почвы послойно, что позволило оценить динамику вертикального распределения радионуклидов в почвенном профиле. Продукция растениеводства отбиралась сопряженно с почвой и далее разделялась на хозяйствственно-ценную (зерно, клубне- и корнеплоды, овощи) и побочную часть (солома и др.). На участках, где велось наблюдение за миграцией радионуклидов по животноводческой цепочке, проводился отбор проб почвы, рациона сельскохозяйственных животных, молока и говядины. Всего исследовано в 2013 г. – 137, в 2019 г. – 94 образца. В компонентах агроэкосистем оценивали содержание ^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$. В сотрудничестве со специалистами АО «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина» в ряде проб сельскохозяйственной продукции определяли ^3H и ^{14}C . Пробоподготовку и измерения проб проводили в лаборатории радиационного контроля ФГБНУ ВНИИРАЭ (аттестат аккредитации RA.RU.21АД81). Для анализа содержания радионуклидов использовали высокочувствительные радиометрические и спектрометрические комплексы. Гамма-излучающие радионуклиды определяли на спектрометре ГАММА-1П с двумя измерительными трактами с полупроводниковыми детекторами из особо чистого германия («ЛСРМ», Россия, «EG&G ORTEC», США) и многоканальном гамма-спектрометре CANBERRA («Canberra Industries, Inc.», США). ^{90}Sr из проб выделяли радиохимическим способом. Альфа- и бета-активность препаратов измеряли на жидкосцинтиляционном спектрометре TRI-CARB 4810 TR («Perkin Elmer», США), жидкосцинтиляционном спектрометрическом комплексе СКС-07П-Б11 («Green Star», Россия) и альфа-бета радиометре с кремниевым детектором УМФ-2000 (НПП «Доза», Россия). Относительная погрешность измерений активности радионуклидов составляла 6–30 % в зависимости от типа прибора и метода измерения [14]. Используемые средства измерений и методическое обеспечение, обеспечивали достоверное определение содержания радионуклидов в почве и сельскохозяйственной продукции на уровне значений регионального фона. Полученные данные по содержанию радионуклидов в продукции растениеводства и животноводства на их соответствие радиологическим стандартам сравнивали с нормативами [15, 16], продукции кормопроизводства с [17].

Результаты исследования и обсуждение

Основной целью РЭМ является обеспечение радиационной безопасности населения и выявление тенденций изменения радиоэкологической обстановки в регионе размещения АЭС в процессе ее эксплуатации. Поэтому на первом этапе анализа результатов мониторинга оценили плотность загрязнения контрольных участков ^{137}Cs – основным радиологически значимым долгоживущим радионуклидом (рис. 2).

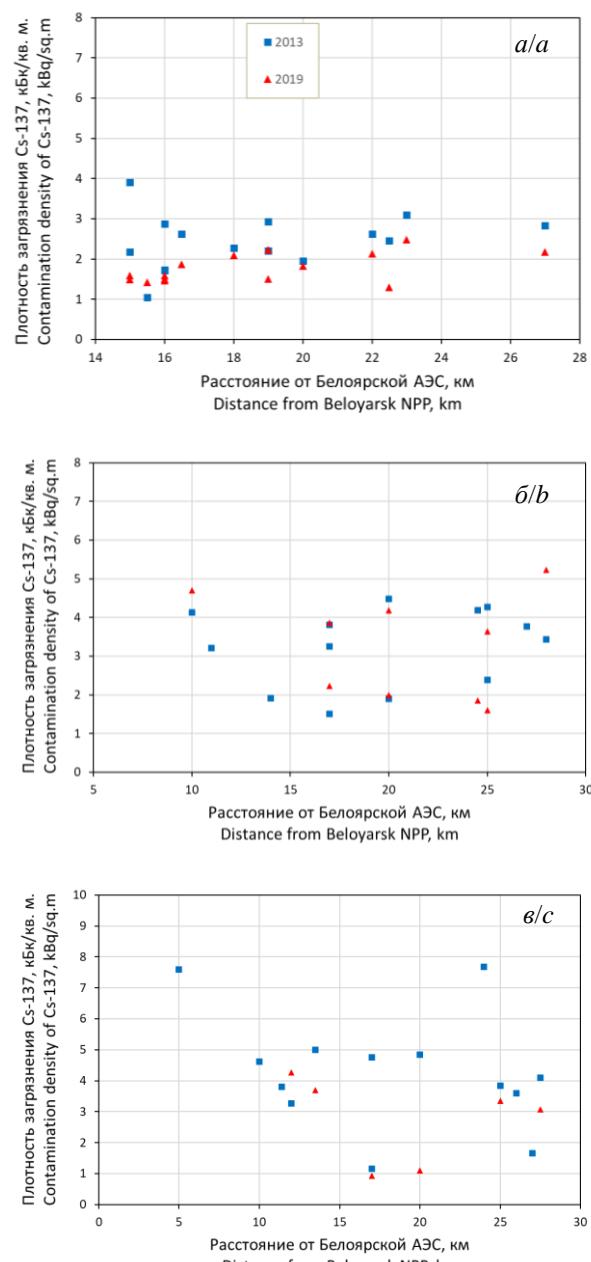


Рис. 2. Плотность загрязнения ^{137}Cs почв сельскохозяйственный угодий: а) пашни, б) лугопастбищных угодий, в) огородов в районе Белоярской АЭС в 2013 и 2019 гг. на различном расстоянии от атомной станции

Fig. 2. ^{137}Cs contamination density of agricultural lands: a) arable, b) grassland, c) vegetable garden in the vicinity of Beloyarsk NPP in 2013 and 2019 at different distance from the nuclear power plant

Уровни загрязнения ^{137}Cs почв пашни в 30-км зоне влияния БАЭС варьировали в пределах: 1,1...3,9 кБк/м² в 2013 г. и 1,3...2,5 кБк/м² в 2019 г. Диапазон данных по плотностям загрязнения ^{137}Cs лугопастбищных угодий оказался несколько шире: 1,5...4,5 кБк/м² в 2013 г. и 1,6...5,2 кБк/м² в 2019 г. Плотности загрязнения ^{137}Cs почв огородов находились в пределах 0,9...5,0 кБк/м² за исключением двух населенных пунктов: Режик (7,6 кБк/м²) и Изумруд (7,7 кБк/м²), расположенных в 5 и 24 км от БАЭС, соответственно. За время более чем 50-летней работы атомной станции следствием несовершенства на ранних этапах ее эксплуатации технологий очистки выбросов стало образование локальных участков с повышенным уровнем содержания радионуклидов в почвенном покрове с подветренной стороны БАЭС. В то же время эти два контрольных участка нельзя отнести к радиоактивно загрязненным, поскольку плотность их загрязнения ^{137}Cs не подпадает под границы зонирования земель данной категории (37 кБк/м²). Представленные результаты служат примером радиоэкологической ситуации в районе не только действующих объектов, но и мест радиационного наследия, характерных для такого рода предприятий ядерно-топливного цикла. Из рис. 2 также видно, что показатели плотностей загрязнения сельхозугодий ^{137}Cs находились примерно на одном уровне вне зависимости от расстояния от БАЭС и года отбора проб, т. е. начало эксплуатации реактора БН-800 не привело к регистрируемому увеличению поступления ^{137}Cs в окружающую среду, включая агроэкосистемы. В целом можно отметить, что газоаэрозольные выбросы БАЭС и ИРМ

не вносят значимого вклада в уровни техногенного загрязнения сельскохозяйственных угодий зоны влияния атомной электростанции. По данным других исследований, деятельность Уральских предприятий ЯТЦ увеличивает плотность загрязнения почв региона ^{137}Cs – до 4,6...6,8 кБк/м², в отдельных точках зоны наблюдения БАЭС она достигает 9,0 кБк/м² [18].

По результатам мониторинга среднее содержание ^{90}Sr в почве агроэкосистем района размещения БАЭС и ИРМ составляет 4,3...7,2 Бк/кг, ^{137}Cs варьирует в пределах 7,5...18,9 Бк/кг. Вариации уровней загрязнения ^{137}Cs почв наиболее крупных хозяйств 30-км зоны атомной станции незначительны: для ФГУП «УЧХОЗ «Уралец» они составляют 4...16 Бк/кг, для АО АПК «Белореченский» – 10...12 Бк/кг. Диапазон вариации среднего содержания в почве рассматриваемого региона естественных радионуклидов составляет: для ^{40}K 286...432 Бк/кг, для ^{226}Ra 16,1...21,7 Бк/кг, для ^{232}Th 20,1...25,5 Бк/кг (табл. 1). В 10 пробах почв агроэкосистем измерен $^{239,240}\text{Pu}$, среднее содержание которого составило 0,13 Бк/кг при вариации 0,07...0,25 Бк/кг. Поскольку уровень удельной активности изотопов плутония в почве низок и находится в пределах регионального фона, достаточно сложно определить источник его происхождения: выбросы БАЭС и ИРМ, предприятий ФГУП «ПО «Маяк» или глобальные выпадения от испытаний ядерного оружия. Полученные результаты по содержанию радионуклидов в почве хорошо согласуются как с данными из международных источников [19], так и с результатами исследований, проведенных в регионах размещения других Российских АЭС [5, 6].

Таблица 1. Содержание естественных и техногенных радионуклидов в почве сельскохозяйственных угодий в районе размещения Белоярской АЭС, Бк/кг

Table 1. Content of natural and artificial radionuclides in soil of agricultural lands in the vicinity of the Beloyarsk NPP, Bq/kg

Год Year	Число проб Number of samples	МАЭД, мкЗв/ч Ambient dose equivalent rate, $\mu\text{Sv}/\text{h}$	^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th	^{90}Sr	^{137}Cs	
Пашня/Arable land								
2013	15	0,11*	299	16,6	24,1	5,0	10,1	
		0,10...0,12	194...440	6,8...26,2	12,8...32,7	2,4...8,1	4,4...16,3	
2019	14	0,11	400	19,0	25,5	4,3	7,5	
		0,08...0,13	248...463	14,3...28,8	13,1...30,9	1,4...8,5	5,4...10,0	
Луга и пастбища/Meadows and pastures								
2013	13	0,10	286	16,1	20,1	5,6	13,5	
		0,08...0,13	225...389	6,2...29,4	8,4...37,3	1,0...11,4	6,3...18,3	
2019	9	0,10	377	21,7	24,6	4,6	13,1	
		0,09...0,10	265...450	13,5...34,0	13,9...30,0	1,6...7,3	6,7...21,8	
Огороды/Vegetable gardens								
2013	13	0,09	357	16,1	21,1	6,0	18,9	
		0,08...0,10	186...567	6,4...31,7	7,9...36,6	2,5...11,6	8,8...32,1	
2019	6	0,11	432	21,3	20,8	7,2	11,9	
		0,09...0,12	306...640	17,3...28,2	15,8...32,6	1,3...12,9	4,3...17,8	
Другие регионы России/Other regions of Russian Federation								
Среднее в РФ Average in Russia [19]		–	520	27,0	30,0	–	–	
По данным According to [5]		0,13	100...1400	1,0...76,0	2,0...79,0			
			589	25,1	34,6	4,0	10,2	
По данным According to [6]		0,11...0,13	561...634	23,4...27,5	32,7...35,9	1,7...7,4	7,5...14,9	
		0,13	572	25,5	35,5	3,6	27,4	
		0,11...0,15	481...625	20,6...29,5	28,2...39,2	2,7...4,5	14,6...40,8	

* Числитель – среднее, знаменатель – мин.– макс./Numerator – average, denominator – min.–max

Оценка МАЭД проводилась с целью выявления возможных мест локальных радиоактивных загрязнений и участков с повышенным гамма фоном. МАЭД на контрольных участках находилась в диапазоне 0,08...0,13 мкЗв/ч, при среднем 0,10 мкЗв/ч. Поскольку значимой разницы в МАЭД между пахотными угодьями и лугопастбищными участками обнаружено не было, можно говорить, что большая часть целинных сельскохозяйственных угодий ранее были нарушены многократной агротехнической обработкой. Анализ результатов измерения МАЭД также не выявил достоверных отличий в величине мощности дозы во времени и на различном расстоянии от БАЭС и ИРМ. Диапазон данных МАЭД соответствовал региональному фону с учетом свойств почв и вида агроэкосистем.

На примере двух пастбищных участков № 10 и 12 дана оценка распределения ^{137}Cs в почвенном профиле на глубину до 20 см и динамики вертикальной ми-

грации данного радионуклида (рис. 3). Отмечен различный характер нахождения ^{137}Cs в почве. Так, на участке № 10 от 60 до 80 % запаса радиоцезия аккумулировано в верхнем пятисантиметровом слое почвы, что говорит об отсутствии влияния на почву пастбища антропогенной деятельности. На участке № 12 радионуклиды ^{137}Cs распределены достаточно равномерно (по 15–30 % в каждом слое), и, следовательно, участок ранее перепахивался. За семилетний период на обоих участках произошло некоторое пере распределение радионуклидов в более глубокие слои почв, что обусловлено как отсутствием значимого внешнего поступления ^{137}Cs , так и определенными миграционными процессами распределения радионуклидов в почвенном профиле. Таким образом, за время наблюдений выбросы БАЭС и ИРМ не оказали влияния на увеличение содержания ^{137}Cs в почвах агроэкосистем, прилегающих к атомной электростанции.

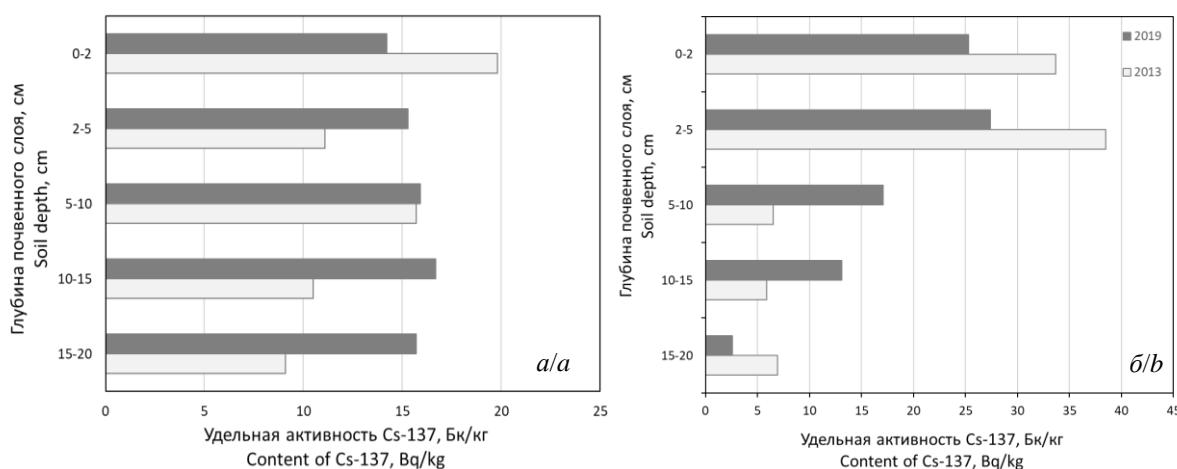


Рис. 3. Распределение ^{137}Cs в почвенном профиле контрольных участков лугопастбищных угодий: а) № 10; б) № 12 в районе Белоярской АЭС в 2013 и 2019 гг.

Fig. 3. ^{137}Cs distribution in the soil profile of grassland control plots: a) no. 10; b) no. 12 in the vicinity of Beloyarsk NPP in 2013 and 2019

Содержание природного ^{40}K в продукции растениеводства района Белоярской АЭС варьировало в достаточно широких пределах – от 48 до 526 Бк/кг, что определяется видовыми особенностями растений и характеристиками почв, где выращиваются культуры (табл. 2). В продукции кормопроизводства накопление ^{40}K отмечено в диапазоне 260...543 Бк/кг, в животноводческой продукции в более узких пределах – 18...97 Бк/кг. Данные результаты являются средними показателями, характерными для сельскохозяйственной пищевой продукции Уральского региона.

С точки зрения радиационной безопасности населения, проживающего в районе БАЭС и ИРМ, важным является анализ содержания техногенных радионуклидов в производимой сельскохозяйственной и пищевой продукции, а также оценка ее соответствия установленным радиологическим стандартам. За весь период мониторинговых наблюдений ни в одной из проб агропродукции не обнаружено превышения нормативов [15–17] по содержанию ^{90}Sr и ^{137}Cs

(табл. 2). Так, удельная активность радионуклидов в продовольственном зерне наблюдалась в диапазонах: для ^{90}Sr 1,03...2,8 Бк/кг, для ^{137}Cs 0,15...0,94 Бк/кг. Максимальные уровни накопления ^{137}Cs зафиксированы в ячмене, но они оказались ниже норматива СанПиН в 64 раза. Необходимо отметить, что ни на одном контрольном участке не выделены тренды на увеличение содержания ^{90}Sr и ^{137}Cs в зерновых. Вариации данных по удельной активности радионуклидов в данном виде сельскохозяйственной продукции объясняются гранулометрическим составом почв пашни, сортовыми особенностями растений, погодными условиями и дозами вносимых минеральных удобрений, что в совокупности влияет на степень накопления радионуклидов в растениях. Так, отличия в концентрации ^{40}K в зерне для одной и той же культуры в разные годы составили 1,9...2,7 раза, для техногенных радионуклидов 1,2...3,9 раза.

При мониторинге радиационной обстановки следует обращать особое внимание на продукты питания

местного производства с минимальной технологической кулинарной переработкой. Результаты оценки содержания радионуклидов в овощах, картофеле и бахчевых района БАЭС и ИРМ показали, что максимальные уровни удельной активности как ^{90}Sr (0,84 Бк/кг), так и ^{137}Cs (0,26 Бк/кг) отмечались в свекле в 2013 г., однако и они оказались ниже нормативов СанПин в 45 и 300 раз, соответственно. Из данных табл. 2 также видно, что при достаточно большом наборе анализируемой продукции растениеводства,

производящейся в районе влияния атомной электростанции, нельзя выделить какие-либо продукты с повышенными уровнями накопления радионуклидов или имеющими тенденцию к такому увеличению. Таким образом, эксплуатация нового энергоблока БН-800 не привела к повышению содержания техногенных радионуклидов в продукции растениеводства, а в некоторых из них (например, в свекле и тыкве) отмечено снижение концентрации ^{90}Sr и ^{137}Cs в течение 7 лет.

Таблица 2. Содержание радионуклидов в сельскохозяйственной продукции, произведенной в районе Белоярской АЭС в 2013 и 2019 гг., Бк/кг(Л)

Table 2. Content of radionuclides in agricultural products produced in the vicinity of the Beloyarsk NPP in 2013 and 2019, Bq/kg(L)

Сельскохозяйственная продукция Agricultural products	Число проб Number of samples	^{40}K	^{90}Sr	^{137}Cs	Допустимые уровни Permissible levels	
					^{90}Sr	^{137}Cs
Продукция растениеводства/Crop products						
Ячмень, зерно/Grain of barley	4*	146 ± 12	$1,35\pm 0,11$	$0,94\pm 0,48$	—	60
	3**	395 ± 244	$1,03\pm 0,57$	$0,24\pm 0,15$		
Озимая пшеница, зерно Grain of winter wheat	4	159 ± 24	$2,37\pm 1,58$	$0,36\pm 0,23$	—	60
	3	373 ± 174	$2,8\pm 1,44$	$0,54\pm 0,39$		
Овес, зерно/Grain of oat	1	178 ± 33	$1,57\pm 0,22$	$0,84\pm 0,41$	—	60
	1	334 ± 269	$2,16\pm 1,21$	$0,26\pm 0,22$		
Тритикале, зерно/Grain of triticale	1	86 ± 19	$2,18\pm 0,31$	$0,39\pm 0,20$	—	60
	1	164 ± 13	$2,8\pm 1,1$	$0,15\pm 0,05$		
Горох/Peas	1	466 ± 19	$0,8\pm 0,11$	$0,83\pm 0,70$	—	—
	1	526 ± 44	$1,05\pm 0,31$	$0,32\pm 0,1$		
Кабачки/Zucchini	7	56 ± 9	$0,15\pm 0,07$	$0,05\pm 0,04$	—	80
	5	78 ± 14	$0,05\pm 0,02$	$0,04\pm 0,03$		
Капуста/Cabbage	4	56 ± 11	$0,4\pm 0,03$	$0,04\pm 0,03$	40	80
	1	72 ± 6	$0,6\pm 0,02$	$0,012\pm 0,006$		
Картофель/Potato	10	139 ± 58	$0,22\pm 0,14$	$0,06\pm 0,03$	40	80
	6	157 ± 60	$0,21\pm 0,09$	$0,05\pm 0,04$		
Морковь/Carrot	6	129 ± 18	$0,16\pm 0,01$	$0,05\pm 0,02$	40	80
	3	125 ± 81	$0,23\pm 0,15$	$0,06\pm 0,01$		
Огурцы/Cucumber	5	48 ± 12	$0,04\pm 0,02$	$0,08\pm 0,06$	40	80
	2	72 ± 2	$0,03\pm 0,01$	$0,01\pm 0,001$		
Свекла/Beetroot	3	128 ± 28	$0,84\pm 0,08$	$0,26\pm 0,22$	40	80
	1	96 ± 10	$0,1\pm 0,03$	$0,07\pm 0,02$		
Томаты/Tomato	2	113 ± 27	$0,08\pm 0,06$	$0,13\pm 0,05$	40	80
	2	70 ± 1	$0,18\pm 0,03$	$0,05\pm 0,03$		
Тыква/Pumpkin	2	91 ± 1	$0,17\pm 0,02$	$0,03\pm 0,01$	40	80
	1	62 ± 5	$0,08\pm 0,02$	$0,01\pm 0,006$		
Продукция кормопроизводства/Feed production						
Многолетние сеянные травы/Seeded grass	8	330 ± 115	$1,78\pm 1,66$	$1,33\pm 0,70$	50	100
	6	543 ± 126	$1,24\pm 0,66$	$0,52\pm 0,36$		
Естественные травы/Natural grass	5	383 ± 106	$3,5\pm 0,5$	$1,76\pm 0,73$	50	100
	3	441 ± 78	$2,97\pm 1,88$	$0,72\pm 0,32$		
Солома зерновых/Straw	11	303 ± 79	$2,34\pm 1,42$	$2,05\pm 1,99$	180	400
	5	521 ± 278	$3,60\pm 1,09$	$0,7\pm 0,5$		
Комбикорм/Animal feeds	4**	$260\pm 76**$	$1,59\pm 1,08**$	$0,15\pm 0,06**$	140	200
Продукция животноводства и птицеводства/Livestock and poultry products						
Молоко/Milk	10	57 ± 14	$0,18\pm 0,14$	$0,11\pm 0,09$	25	100
	7	39 ± 4	$0,41\pm 0,21$	$0,04\pm 0,02$		
Говядина/Beef	1**	$35\pm 3**$	$2,4\pm 0,1**$	$0,12\pm 0,03**$	—	200
	1*	$97\pm 10*$	$0,18\pm 0,1*$	$0,26\pm 0,2*$		
Свинина/Pork	1	56 ± 3	$0,29\pm 0,02$	$0,13\pm 0,1$	—	—
	1	18 ± 2	$0,2\pm 0,1$	$0,16\pm 0,1$		

* – 2013, ** – 2019.

Естественные и сеянные травы, а также солома зерновых, использующиеся для корма сельскохозяйственных животных, накапливают радионуклиды в большей степени по сравнению с зерном, что связано с биоло-

гическими особенностями растений. В соломе зерновых с контрольных участков района БАЭС среднее содержание ^{90}Sr варьировало в пределах 2,3...3,6 Бк/кг, ^{137}Cs 0,7...2,1 Бк/кг. В травостое этот диапазон состав-

лял 1,2…3,5 Бк/кг для ^{90}Sr и 0,5…1,8 Бк/кг для ^{137}Cs , соответственно. Максимальные уровни удельной активности ^{90}Sr в соломе в период наблюдений оказались в 50 раз ниже норматива по содержанию этого радионуклида в кормах [17], по ^{137}Cs эта разница составила 190 раз. Максимальные уровни содержания ^{90}Sr в траве оказались в 14 раз ниже норматива, по ^{137}Cs почти в 56 раз. В целом представленные результаты показывают, что продукция растениеводства, производящаяся в районе БАЭС и ИРМ, соответствует радиологическим стандартам с большими коэффициентами запаса и не оказывает влияния на формирование дополнительной дозовой нагрузки на население региона атомной электростанции.

Данные мониторинга за 7 лет демонстрируют, что динамика содержания техногенных радионуклидов в молоке зоны влияния БАЭС и ИРМ разнонаправлена: по ^{90}Sr оно несколько возросло, по ^{137}Cs уменьшилось. Однако даже максимальные значения удельной активности ^{90}Sr (0,41 Бк/л) и ^{137}Cs (0,11 Бк/л) в молоке оказались ниже граничных уровней, установленных действующими нормативами СанПиН в 60 раз по радиостронцию и в 900 раз по радиоцезию. Многолетняя эксплуатация БАЭС и ИРМ, а также запуск нового энергоблока БН-800 не привели к регистрируемому увеличению содержания техногенных радионуклидов и в мясной продукции (говядине и свинине), а также птице. В мясе кур концентрация ^{90}Sr и ^{137}Cs в последние годы остается на стабильно низком уровне, а нормируемое содержание ^{137}Cs в говядине в 2019 г. оказалось более чем в 1,5 тыс. раз ниже требований СанПиН (табл. 2). Таким образом, можно заключить, что содержание ^{90}Sr и ^{137}Cs в продукции животноводства, производящейся в зоне влияния БАЭС и ИРМ, в последние годы находится на очень низком уровне, а начало эксплуатации реактора БН-800 не привело к повышению в ней содержания основных дозообразующих техногенных радионуклидов.

По данным мониторинговых исследований 2013 и 2019 гг., сельскохозяйственную и пищевую продукцию, производимую в районе БАЭС и ИРМ, по накоплению ^{90}Sr можно расположить в следующий ряд: солома (2,7 Бк/кг) \geq травы (2,6 Бк/кг) $>$ зерно (2,0 Бк/кг) $>$ мясо (0,8 Бк/кг) $>$ молоко (0,3 Бк/л) \geq корнеплоды (0,29 Бк/кг) $>$ овощи (0,18 Бк/кг). По среднему содержанию ^{137}Cs ряд сельскохозяйственных и пищевых продуктов будет выглядеть аналогично: солома (1,2 Бк/кг) \geq травы (1,1 Бк/кг) $>$ зерно (0,5 Бк/кг) $>$ мясо (0,2 Бк/кг) $>$ молоко (0,08 Бк/л) \geq корнеплоды (0,08 Бк/кг) $>$ овощи (0,05 Бк/кг). Как видно из представленных последовательностей, во всех видах сельскохозяйственной продукции уровень накопления ^{90}Sr в 2,2…4,6 раза выше по сравнению с ^{137}Cs , на что в определенной степени, возможно, влияет стронциевое загрязнение от аварийных выпадений на ПО «Маяк» в 1957 г., образовавших Восточно-Уральский радиоактивный след (ВУРС).

При оценке радиационной обстановки в районах размещения АЭС необходимо учитывать не только радионуклиды ^{90}Sr и ^{137}Cs , но и такие малоизученные, как ^{3}H , ^{14}C , ^{129}I . В последние годы показан сущ-

ственный потенциал этих биофильных изотопов, присутствующих в составе выбросов и сбросов атомных электростанций и других объектов ядерно-топливного цикла, в формирование дозовых нагрузок на человека и биоту [20–22]. Так, по оценкам НКДАР ООН ^{3}H и ^{14}C вносят от 81 до 92 % в дозу облучения населения от реакторов PWR, BWR, FBR [23]. Тритий и углерод-14 активно мигрируют в природных средах и способны проникать в ткани и генные структуры живых организмов, вызывая мутагенные и соматические нарушения. В отличие от других радионуклидов они плоходерживаются очистными барьерами, слабо сорбируются грунтами и поэтому в природных условиях переносятся на большие расстояния. Тритий, находясь в водяном паре, включается в формирование осадков, тем самым поступая в продукты питания и питьевую воду, которые потребляются населением. Оценка роли ^{3}H и ^{14}C в формировании дозовых нагрузок на население от выбросов АЭС является сложной методической задачей, поскольку в настоящее время отсутствуют верифицированные модели, учитывающие весь комплекс процессов миграции этих радионуклидов в окружающей среде, включая аграрные экосистемы [24, 25].

В 2013 г. при проведении радиоэкологического мониторинга совместно со специалистами АО «Радиевый институт» выполнены оценки накопления органически связанных ^{3}H и ^{14}C в отдельных видах сельскохозяйственной и пищевой продукции района размещения БАЭС и ИРМ (табл. 3). Анализ полученных данных позволил определить схожий характер накопления ^{3}H и ^{14}C в агропродукции. Эти радионуклиды в большей степени накапливаются в кормах сельскохозяйственных животных, чуть менее в продовольственном зерне. Далее по степени накопления трития и углерода-14 следуют молоко и картофель, и в наименьшей степени данные радионуклиды аккумулируются в овощах.

Таблица 3. Содержание органически связанных ^{3}H и ^{14}C в сельскохозяйственной продукции района Белоярской АЭС в 2013 г., Бк/кг(л)

Table 3. Content of organically bound ^{3}H and ^{14}C in agricultural products in the vicinity of the Beloyarsk NPP in 2013, Bq/kg(L)

Сельскохозяйственная продукция Agricultural products	Число проб Number of samples	^{3}H	^{14}C
Ячмень, зерно Grain of barley	3	81,5±3,5	64,5±4,8
Озимая пшеница, зерно Grain of winter wheat	3	40,2±34,8	48,9±14,7
Кабачки/Zucchini	3	3,2±1,3	6,1±4,6
Капуста/Cabbage	2	8,7±4,2	4,1±0,8
Картофель/Potato	5	28,3±9,9	18,5±6,1
Огурцы/Cucumber	2	5,9±4,5	4,6±3,9
Тыква/Pumpkin	1	5,8±2,3	8,0±2,4
Естественные травы Natural grass	3	193±23	108±8,0
Комбикорм/Animal feeds	2	255±166	82,1±4,2
Молоко/Milk	2	10,4±0,9	95,1±37,5

Следует отметить, что оценки доз планируемого облучения населения обычно проводятся по радио-

нуклидам, контролируемым в составе выбросов АЭС в атмосферу. На БАЭС и ИРМ в числе таких радионуклидов рассматриваются: ^{60}Co , ^{137}Cs , инертные радиоактивные газы, ^{24}Na , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{90}Sr , ^{54}Mn и ^{51}Cr [7–8]. В связи с отсутствием данных о выбросах ^3H и ^{14}C , регистрируемых в пробах атмосферного воздуха при радиационном мониторинге района БАЭС и ИРМ, вклад этих радионуклидов в дозу планируемого облучения населения не учитывается, что в конечном итоге приводит к некорректной оценке радиационной обстановки в районе размещения данных радиационно-опасных объектов. Проблема необходимости обоснования перечня контролируемых в выбросах АЭС радионуклидов требует особого внимания и отдельного изучения. При проведении мониторинговых работ необходимо оценивать все радиологически значимые радионуклиды в составе радиоактивных выбросов и сбросов предприятий ядерного топливного цикла, а также анализировать параметры их миграции в компонентах агрокосистем и уровень загрязнения сельскохозяйственной и пищевой продукции.

Заключение

Проведенные исследования показали, что радиоактивность почв сельскохозяйственных угодий 30-км зоны влияния Белоярской АЭС и АО «Институт реакторных материалов» определяется содержанием естественных (^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th) и техногенных (^{137}Cs , ^{90}Sr и в некоторой степени $^{239,240}\text{Pu}$) радионуклидов. Со-

держание радиоизотопов наведенной активности (^{55}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co), а также ^{131}I и ^{134}Cs в почвах агрокосистем и сельскохозяйственной продукции находилось ниже порога их обнаружения приборами и используемыми методиками измерений.

Результаты радиационно-экологического мониторинга аграрных экосистем также показали, что многолетние газоаэрозольные выбросы Белоярской АЭС и АО «Институт реакторных материалов» не приводят к регистрируемому увеличению содержания техногенных радионуклидов в почве и сельскохозяйственной продукции по сравнению с региональным фоном. При этом отмечено, что состав контролируемых радионуклидов от выбросов БАЭС и ИРМ требует критического анализа, возможного дополнения и совершенствования программ мониторинга. Показана необходимость дальнейшего изучения закономерностей накопления ^3H и ^{14}C в сельскохозяйственной и пищевой продукции района размещения АЭС.

Таким образом, радиационно-экологический мониторинг агрокосистем в зоне влияния Белоярской АЭС должен являться частью комплексного мониторинга всех сред, проводимого на данной территории, на основе которого следует принимать управлочные решения по оздоровлению экологической обстановки в регионе размещения атомной электростанции.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-19-00016).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Линге И.И., Крышев И.И. Радиоэкологическая обстановка в регионах расположения предприятий Росатома. – М.: САМ полиграфист, 2015. – 296 с.
- Djingova R., Kuleff I. Concentration of caesium-137, cobalt-60 and potassium-40 in some wild and edible plants around the nuclear power plant in Bulgaria // Journal of Environmental Radioactivity. – 2002. – V. 59. – P. 61–73.
- Analysis of the influence of nuclear facilities on environmental radiation by monitoring the highest nuclear power plant density region / U. Lee, C. Lee, M. Kim, H.R. Kim // Nuclear Engineering and Technology. – 2019. – V. 51. – P. 1626–1632.
- Радиационно-экологический мониторинг агрокосистем в зоне воздействия АЭС: методология и результаты исследований / В.К. Кузнецов, Н.И. Санжарова, А.В. Панов, Н.Н. Исамов // Медицинская радиология и радиационная безопасность. – 2019. – Т. 64. – № 4. – С. 25–31.
- Панов А.В., Исамов Н.Н., Кузнецов В.К. Радиационно-экологический мониторинг в регионе размещения Ростовской АЭС. Анализ результатов многолетних исследований // Радиационная гигиена. – 2019. – Т. – 12. – № 2 (специальный выпуск). – С. 54–65.
- Анализ результатов радиационно-экологического мониторинга в регионе размещения Курской АЭС / В.К. Кузнецов, А.В. Панов, Н.И. Санжарова, Н.Н. Исамов, Н.В. Андреева, И.В. Гешель, Е.В. Сидорова // Радиационная гигиена. – 2020. – Т. 13. – № 2. – С. 19–30.
- Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2013 году. – Обнинск: Росгидромет, 2014. – 357 с.
- Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2018 году. – Обнинск: Росгидромет, 2019. – 324 с.
- Методология экологического мониторинга аграрных предприятий в зоне Урала / И.А. Шкуратова, И.М. Донник, А.В. Трапезников, А.Г. Исаева, Н.А. Верещак, А.С. Кривоногова, А.А. Баранова // Аграрный вестник Урала. – 2012. – № 2 (94). – С. 60–62.
- Коржавин А.В., Трапезников А.В., Трапезникова В.Н. Методология оценки уровней загрязнения сельскохозяйственных территорий газоаэрозольными выбросами от предприятия ядерного топливного цикла // Ветеринария Кубани. – 2012. – № 3. – С. 25–27.
- Состав, свойства и уровень радионуклидного загрязнения почвенного покрова 15-км зоны Белоярской АЭС / И.В. Молчанова, С.Ю. Кайгородова, Л.Н. Михайлова, Т.Ю. Габерштайн, И.А. Хлытов // Журнал Сибирского федерального университета. Биология. – 2016. – Т. 9. – № 3. – С. 321–337.
- Programmes and systems for source and environmental radiation monitoring. Safety report series № 64. – Vienna: IAEA, 2010. – 232 р.
- Организация государственного радиоэкологического мониторинга агрокосистем в зоне воздействия радиационно-опасных объектов. МУ-13.5.13-00. (утв. Минсельхозом РФ 7 августа 2000 г.) – М.: 2000. – 28 с.
- Determination of plutonium in environmental samples by controlled valence in anion exchange / Q. Chen, A. Aarkrog, S.P. Nielsen, H. Dahlgaard, H. Nies, Y. Yu, K. Mandrup // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles. – 1993. – V. 172 (2). – P. 281–288.
- Гигиенические требования к безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Санитарно-эпидемиологические правила и нормы СанПиН 2.3.2.1078-01 // Бюллетень нормативных и методических документов госсанэпиднадзора. – 2002. – № 4 (10). – С. 9–144.
- Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.3.2.2650-10. (Дополнения и изменения № 18 к СанПиН 2.3.2.1078-01). – М.: Минздрав РФ, 2010. – 13 с.
- Ветеринарно-санитарные требования к радиационной безопасности кормов, кормовых добавок, сырья кормового. Допустимые уровни содержания ^{90}Sr и ^{137}Cs . Ветеринарные правила и нормы ВП 13.5.13/06-01 // Ветеринарная патология. – 2002. – № 4. – С. 44–45.
- Техногенные радионуклиды в почвах и растениях наземных экосистем в зоне воздействия атомных предприятий / Л.Н. Михайлова, В.П. Гусева, О.В. Рукавишникова, З.Б. Михайлова // Экология. – 2020. – № 2. – С. 110–118.

19. United Nations, sources and effects of ionizing radiation (Report to the General Assembly with Scientific Annexes). V. 1. Sources. Annex B, Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). UN, New York, 2000. – P. 84–156.
20. Radioactive effluents released from Korean nuclear power plants and the resulting radiation doses to members of the public / T.Y. Kong, S. Kim, Y. Lee, J.K. Son, S.J. Maeng // Nuclear Engineering and Technology. – 2017. – V. 49. – P. 1772–1777.
21. Kotzer T., Trivedi A. Dosimetric implications of atmospheric dispersal of tritium near a heavy-water research reactor facility // Radiation Protection Dosimetry. – 2001. – V. 93 (1). – P. 61–66.
22. Kim C.K., Han M.J. Dose assessment and behavior of tritium in environmental samples around Wolsong nuclear power plant // Applied Radiation and Isotopes. – 1999. – V. 50. – P. 783–791.
23. Exposures of the public and workers from various sources of radiation. UNSCEAR 2016 Report to the general assembly, with scientific annexes. – New York: UNSCEAR, 2017. – P. 135–240.
24. Korolevych V.Y., Kim S.B., Davis P.A. OBT/HTO ratio in agricultural produce subject to routine atmospheric releases of tritium // Journal of Environmental Radioactivity. – 2014. – V. 129. – P. 157–168.
25. Yim M.S., Caron F. Life cycle and management of carbon-14 from nuclear power generation // Progress in Nuclear Energy. – 2006. – V. 48. – P. 2–36.

Поступила 29.07.2020 г.

Информация об авторах

Панов А.В., доктор биологических наук, профессор РАН, заместитель директора Всероссийского научно-исследовательского института радиологии и агроэкологии.

Трапезников А.В., доктор биологических наук, заведующий отделом континентальной радиоэкологии Института экологии растений и животных Уральского отделения РАН.

Кузнецов В.К., доктор биологических наук, главный научный сотрудник лаборатории радиоэкологии и агроэкологического мониторинга Всероссийского научно-исследовательского института радиологии и агроэкологии.

Коржавин А.В., кандидат ветеринарных наук, старший научный сотрудник отдела континентальной радиоэкологии Института экологии растений и животных Уральского отделения РАН.

Исамов Н.Н., кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории технологий ведения животноводства в условиях техногенного загрязнения Всероссийского научно-исследовательского института радиологии и агроэкологии.

Гешель И.В., научный сотрудник испытательной лаборатории радиационного контроля Всероссийского научно-исследовательского института радиологии и агроэкологии.

UDC 614.876:504.054

RADIOECOLOGICAL MONITORING OF AGROECOSYSTEMS IN THE VICINITY OF BELOYARSK NPP

Alexey V. Panov¹,
riar@mail.ru

Alexander V. Trapeznikov²,
vera_zar@mail.ru

Vladimir K. Kuznetsov¹,
vkuzn@yandex.ru

Alexander V. Korzhavin²,
BFS_zar@mail.ru

Nizametdin N. Isamov¹,
nizomis@yandex.ru

Irina V. Geshel¹,
igeshel@yandex.ru

¹ Russian Institute of Radiology and Agroecology,
Kiev highway, 109 km, Obninsk, 249032, Russia.

² Institute of Plant and Animal Ecology, Russian Academy of Science, Ural branch,
202, 8 Marta street, Yekaterinburg, 620144, Russia.

The relevance. The release of artificial radionuclides into the environment during NPP operation can lead to their accumulation in separate parts of the trophic chain, which will affect the formation of radiation doses for the members of the public. Agricultural products and local food-stuffs produced near the nuclear power plant are one of the main sources of radionuclides ingestion by humans living in the NPP vicinity.

The main aim of this work was to assess the current radiation situation in the vicinity of Beloyarsk NPP and Research Institute of Nuclear Materials, JSC location based on data from the developed system of radioecological monitoring of agricultural ecosystems.

Objects. Monitoring studies of agricultural ecosystems were performed in 2013 and 2019 in a 30-km zone around radiation-hazardous facilities. 15 control plots on arable lands, 13 control plots on grasslands and 13 control plots on vegetable gardens in the settlements at different distances and directions from these facilities were established there. At the control plots, the dose rate was measured, samples of soil, crops, fodder, food were taken.

Methods. In total, 137 samples were examined in 2013, and 94 samples – in 2019. The content of ⁴⁰K, ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs and ^{239,240}Pu was assessed in the agroecosystems' components. In agricultural and food products, ³H and ¹⁴C concentration were additionally measured.

Results. It is shown that the content of ⁹⁰Sr in the soil of agroecosystems located in the vicinity of radiation hazardous facilities was 4,3...7,2 Bq/kg, and concentration of ¹³⁷Cs varied within 7,5...18,9 Bq/kg. The range of variation of the content of natural radionuclides was 286...432 Bq/kg for ⁴⁰K, 16,1...21,7 Bq/kg – for ²²⁶Ra and 20,1...25,5 Bq/kg – for ²³²Th. The average content of ^{239,240}Pu in the soil of agroecosystems was 0,13 Bq/kg with a variation of 0,07...0,25 Bq/kg. The dose rate was in the range of 0,08...0,13 µSv/h, with an average of 0,10 µSv/h. The ¹³⁷Cs contamination levels of arable land varied within: 1,1...3,9 kBq/m² in 2013 and 1,3...2,5 kBq/m² in 2019. The range of data on the ¹³⁷Cs contamination density of grasslands turned out to be wider: 1,5...4,5 kBq/m² in 2013 and 1,6...5,2 kBq/m² in 2019. The ¹³⁷Cs contamination densities of vegetable garden soils were within 0,9...7,7 kBq/m². The content of ⁴⁰K in the crops produced in the NPP region varied within the range from 48 to 526 Bq/kg, which is determined by the species' characteristics of plants and the characteristics of the soils where crops are grown. In fodder products, the accumulation of ⁴⁰K is noted in the range of 260...543 Bq/kg, in livestock products – in the range of 18...97 Bq/kg. The specific activity of radionuclides in the grain was recorded in the ranges of 1,03...2,8 Bq/kg for ⁹⁰Sr and 0,15...0,94 Bq/kg for ¹³⁷Cs. The maximum levels of ¹³⁷Cs accumulation were recorded in barley (0,94 Bq/kg) and were 64 times lower than the SanPiN standard. Among vegetables, potatoes and gourds, the maximum levels of the specific activity of both ⁹⁰Sr (0,84 Bq/kg) and ¹³⁷Cs (0,26 Bq/kg) were noted in beets in 2013, but they were below the SanPiN standards in 45 and 300 times, respectively. In cereal straw, the average content of ⁹⁰Sr varied within 2,3...3,6 Bq/kg, the content of ¹³⁷Cs was 0,7...2,1 Bq/kg. In the herbage, this range was 1,2...3,5 Bq/kg for ⁹⁰Sr and 0,5...1,8 Bq/kg for ¹³⁷Cs. The maximum levels of the specific activity of ⁹⁰Sr in straw (3,6 Bq/kg) were 50 times lower than the standard for the content of this radionuclide in feeds, for ¹³⁷Cs (2,1 Bq/kg) this difference was 190 times. The maximum levels of content of ⁹⁰Sr in the grass (3,5 Bq/kg) were 14 times lower than the standard, and ¹³⁷Cs content (1,76 Bq/kg) was almost 56 times less. In 2013 and 2019, the dynamics of the content of artificial radionuclides in milk was multidirectional: it slightly increased for ⁹⁰Sr and decreased for ¹³⁷Cs. However, even the maximum values of the volumetric activity of ⁹⁰Sr (0,41 Bq/l) and ¹³⁷Cs (0,11 Bq/l) in milk turned out to be below the boundary levels established by the SanPiN standards by 60 times for radiostrontium and 900 times for radiocaesium. The measured content of ¹³⁷Cs in beef (0,12 Bq/kg) in 2019 turned out to be more than 1,5 thousand times lower than the requirements of SanPiN. It is shown that ³H and ¹⁴C in agricultural and food products accumulate to a greater extent in the feed of agricultural animals (82...255 Bq/kg), slightly less in food grains (40...82 Bq/kg). Further, milk and potatoes (10...95 Bq/kg) follow according to the degree of ³H and ¹⁴C accumulation, and to the least extent, these radionuclides are accumulated in vegetables (3...8 Bq/kg). The results of radioecological monitoring of agroecosystems showed that long-term normalized emissions from Beloyarsk NPP and JSC «Institute of Nuclear Materials» did not lead to a registered increase in the content of artificial radionuclides in soil, agricultural products and food compared to the regional radiation background. The need for further study of the patterns of ³H and ¹⁴C accumulation in agricultural and food products of the NPP location area is noted.

Key words:

Nuclear Power Plant, radiation safety, radionuclides, agricultural products, foodstuffs, radiation control, soil, contamination density.

This work was supported by the Russian Scientific Foundation (Grant No. 18-19-00016).

REFERENCES

1. Linge I.I., Kryshev I.I. *Radioekologicheskaya obstanovka v regionakh raspolozheniya predpriyatiy Rosatom* [Radioecological situation in the regions where Rosatom enterprises are located]. Moscow, SAM polygraphist Publ., 2015. 296 p.
2. Djingova R., Kuleff I. Concentration of caesium-137, cobalt-60 and potassium-40 in some wild and edible plants around the nuclear power plant in Bulgaria. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2002, vol. 59, pp. 61–73.
3. Lee U., Lee C., Kim M., Kim H.R. Analysis of the influence of nuclear facilities on environmental radiation by monitoring the highest nuclear power plant density region. *Nuclear Engineering and Technology*, 2019, vol. 51, pp. 1626–1632.
4. Kuznetsov V.K., Sanzharova N.I., Panov A.V., Isamov N.N. Radioecological monitoring of agroecosystems in the NPP vicinity: methodology and results of investigations. *Medical Radiology and Radiation Safety*, 2019, vol. 64, no. 4, pp. 25–31. In Rus.
5. Panov A.V., Isamov N.N., Kuznetsov V.K. Radioecological monitoring in the vicinity of Rostov NPP. The analysis of results of long-term investigations. *Radiation Hygiene*, 2019, vol. 12, no. 2 (special issue), pp. 54–65. In Rus.
6. Kuznetsov V.K., Panov A.V., Sanzharova N.I., Isamov N.N., Andreeva N.V., Geshel I.V., Sidorova E.V. The analysis of radioecological monitoring results in the vicinity of Kursk Nuclear Power Plant. *Radiation Hygiene*, 2020, vol. 13, no. 2, pp. 19–30. In Rus.
7. *Radiatsionnaya obstanovka na territorii Rossii i sosednykh gosudarstv v 2013 godu* [Radiation situation on the territory of Russia and neighboring countries in 2013]. Obninsk, Roshydromet Publ., 2014. 357 p.
8. *Radiatsionnaya obstanovka na territorii Rossii i sosednykh gosudarstv v 2018 godu* [Radiation situation on the territory of Russia and neighboring countries in 2018]. Obninsk, Roshydromet Publ., 2019. 324 p.
9. Shkuratova I.A., Donnik I.M., Trapeznikov A.V., Isaeva A.G., Verechak N.A., Krivonogova A.S., Baranova A.A. Metodologiya ekologicheskogo monitoringa agrarnykh predpriyatiy v zone Urala [Methodology of monitoring of agrarian enterprises in the Ural]. *Agrarian Bulletin of the Urals*, 2012, vol. 2, no. 94, pp. 60–62.
10. Korzhavin A.V., Trapeznikov A.V., Trapeznikova V.N. Estimation methodology of pollution levels of agricultural territories by gas-airsoles emissions from nuclear fuel cycle enterprises. *Veterinaria Kubani*, 2012, no. 3, pp. 25–27. In Rus.
11. Molchanova I.V., Kaygorodova S.Yu., Mikhailovskaya L.N., Gaberstein Y.Yu., Khlystov I.A. Composition, property and level of radionuclide contamination of the soil cover within 15 km zone of the Beloyarsk nuclear power plant. *Journal of Siberian Federal University. Biology*, 2016, vol. 9, no. 3, pp. 321–337. In Rus.
12. *Programmes and systems for source and environmental radiation monitoring. Safety report series № 64*. Vienna, IAEA Publ., 2010. 232 p.
13. MU-13.5.13-00. *Organizatsiya gosudarstvennogo radioekologicheskogo monitoringa agroekosistem v zone vozdeystviya radiatsionno-opasnykh obyektov (utv. Minselkhozom RF 7 avgusta 2000 g.)* [MU-13.5.13-00. Organization of state radioecological monitoring of agroecosystems in the zone of exposure to radiation-hazardous objects (approved by the Ministry of Agriculture of the Russian Federation on August 7, 2000)]. Moscow, Ministry of Agriculture of the Russian Federation Publ., 2000. 28 p.
14. Chen Q., Aarkrog A., Nielsen S.P., Dahlgaard H., Nies H., Yu Y., Mandrup K. Determination of plutonium in environmental samples by controlled valence in anion exchange. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 1993, vol. 172, no. 2, pp. 281–288.
15. Gigienicheskiye trebovaniya k bezopasnosti i pishchevoy tsennosti pishchevykh produktov. Sanitarno-epidemiologicheskie pravila i normy SanPiN 2.3.2.1078-01 [Sanitary Rules and Norms 2.3.2.1078-01 Hygienic requirements for food safety and nutritional value]. *Bulletin of regulations and methodological documents of the state sanitary and epidemiological supervision*, 2002, vol. 4, no. 10, pp. 9–144.
16. *Sanitarno-epidemiologicheskie pravila i normativy SanPiN 2.3.2.2650-10. (Dopolneniya i izmeneniya № 18 k SanPiN 2.3.2.1078-01)* [Sanitary Rules and Norms 2.3.2.2650-10 Additions and changes № 18 to Sanitary Rules and Norms 2.3.2.1078-01]. Moscow, Ministry of Health of the Russian Federation Publ., 2010. 13 p.
17. Veterinarno-sanitarnye trebovaniya k radiatsionnoy bezopasnosti kormov, kormovskykh dobavok, syrya kormovogo. Dopustimye urovni soderzhaniya ⁹⁰Sr i ¹³⁷Cs. Veterinarnye pravila i normy VP 13.5.13/06-01 [Veterinary Rules and Norms 13.5.13/06-01 Veterinary and sanitary requirements for radiation safety of feed, feed additives, feed raw materials. Permissible levels of ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs]. *Veterinary pathology*, 2002, no. 4, pp. 44–45.
18. Mikhailovskaya L.N., Guseva V.P., Rukavishnikova O.V., Mikhailovskaya Z.B. Technogenic radionuclides in soils and plants of terrestrial ecosystems in the zone of impact from nuclear enterprises. *Russian Journal of Ecology*, 2020, no. 51, pp. 127–135. In Rus.
19. *United Nations, sources and effects of ionizing radiation (Report to the General Assembly with Scientific Annexes). Vol. 1. Sources. Annex B, Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR)*. UN, NY Publ., 2000, pp. 84–156.
20. Kong T.Y., Kim S., Lee Y., Son J.K., Maeng S.J. Radioactive effluents released from Korean nuclear power plants and the resulting radiation doses to members of the public. *Nuclear Engineering and Technology*, 2017, vol. 49, pp. 1772–1777.
21. Kotzer T., Trivedi A. Dosimetric implications of atmospheric dispersal of tritium near a heavy-water research reactor facility. *Radiation Protection Dosimetry*, 2001, vol. 93 (1), pp. 61–66.
22. Kim C.K., Han M.J. Dose assessment and behavior of tritium in environmental samples around Wolsong nuclear power plant. *Applied Radiation and Isotopes*, 1999, vol. 50, pp. 783–791.
23. *Exposures of the public and workers from various sources of radiation. UNSCEAR 2016 Report to the general assembly, with scientific annexes*. New York, UNSCEAR Publ., 2017. pp. 135–240.
24. Korolevych V.Y., Kim S.B., Davis P.A. OBT/HTO ratio in agricultural produce subject to routine atmospheric releases of tritium. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2014, vol. 129, pp. 157–168.
25. Yim M.S., Caron F. Life cycle and management of carbon-14 from nuclear power generation. *Progress in Nuclear Energy*, 2006, vol. 48, pp. 2–36.

Received: 29 July 2020.

Information about the authors

- Alexey V. Panov**, Dr. Sc., professor RAS, deputy director, Russian Institute of Radiology and Agroecology.
- Alexander V. Trapeznikov**, Dr. Sc., head of department, Institute of Plant and Animal Ecology, Russian Academy of Science.
- Vladimir K. Kuznetsov**, Dr. Sc., chief researcher, Russian Institute of Radiology and Agroecology.
- Alexander V. Korzhavin**, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Plant and Animal Ecology, Russian Academy of Science.
- Nizametdin N. Isamov**, Cand. Sc., leading researcher, Russian Institute of Radiology and Agroecology.
- Irina V. Geshel**, research worker, Russian Institute of Radiology and Agroecology.

УДК 553.499:550.4:504.064(571.150)

РТУТЬ В КОМПОНЕНТАХ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ РЕСПУБЛИКИ АЛТАЙ

Робертус Юрий Владимирович¹,
ariecol@mail.gorny.ru

Рихванов Леонид Петрович²

Пузанов Александр Васильевич¹,
puzanov-aleksander@mail.ru

Кац Валентина Елизаровна³,
altaigeo@yandex.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.

³ АО «Алтай-Гео»,
Россия, 649100, с. Майма, ул. Заводская, 52.

Актуальность работы обусловлена необходимостью обобщения обширной разнoplановой информации по экогеохимии ртути в природных средах и техногенных объектах Республики Алтай.

Цель: сбор и систематизация данных по уровням содержания ртути в компонентах природной среды на фоновых и загрязненных территориях региона.

Методы: изучение и анализ опубликованных и фондовых материалов эколого-геохимических работ на ртуть, проведенных в 1980–2020-х гг. научными и производственными организациями на территории Республики Алтай.

Результаты. Приведены сведения об основных природных и антропогенных источниках эмиссии ртути в регионе и уровнях ртутного загрязнения природной среды в зонах их воздействия. Впервые оценены уровни содержания ртути для большого комплекса компонентов природной среды. Показано преобладание в них фоновых концентраций ртути и их тесные связи с горными породами складчатого фундамента. Намечена высотно-поясная зональность в распределении ртути в почвах природных ландшафтов. Предварительно оценен фон ртути в горных породах и других компонентах природной среды региона. Установлен его слабо повышенный относительно кларков уровень.

Выводы. Геологические образования региона не носят ртутной специализации. Повышенный уровень локального наложенного загрязнения ртутью природных сред обусловлен в основном ее прошлой добывчей и применением. Концентрации ртути в загрязненных природных средах тесно связаны между собой. Основными источниками антропогенной эмиссии ртути являются лежальные отходы горнодобывающих предприятий. Современная хозяйственная деятельность в регионе не создает опасного загрязнения природной среды.

Ключевые слова:

Республика Алтай, ртуть, природные среды, источники выбросов, уровни содержания, наложенное загрязнение, локальный и региональный фон.

Введение

Известно, что основные факторы эмиссии ртути в окружающую среду – природный и антропогенный, первый из которых определяется спецификой геологической среды, а второй – хозяйственной деятельностью человека [1, 2]. На территории Республики Алтай (РА) проявлены обе группы источников повышенного и реже аномально высокого поступления ртути в природную среду [3]. Первая из них представлена рядом месторождений и проявлений ртути, сопровождающихся лито- и биогеохимическими ореолами ее рассеяния. Ртуть в повышенных концентрациях присутствует также в качестве элемента-спутника в рудах многих месторождений цветных и благородных металлов [4].

Вторая группа источников, характеризующаяся прямым или косвенным характером вовлечения ртути в миграционные процессы, представлена двумя подгруппами – природно-антропогенной и собственно

антропогенной [5]. К природно-антропогенной подгруппе относятся природные источники ртути, «активизированные» в процессе геологоразведочных работ, добычи, обогащения и передела ртутных и ртутьсодержащих руд, а также загрязненные при этом ртутью природные среды (источники вторичного загрязнения).

Подгруппа антропогенных источников обусловлена использованием ртути и содержащих ее материалов и изделий в хозяйственной деятельности, главным образом при добыче россыпного (шлихового) золота, а также при не отвечающем требованиям экологической безопасности хранении отходов горнодобывающих предприятий (ГДП) и других ртутьсодержащих отходов (РСО) производства и потребления.

Масштабы и экологические последствия природной и антропогенной эмиссии ртути на территории РА в настоящее время изучены недостаточно. Тем не менее проведенными в последние четверть века ра-

дом научных и производственных организаций разноплановыми региональными и локальными эколого-геохимическими исследованиями получен большой объем данных по уровням содержания ртути в объектах геологической среды и в компонентах природной среды, а также в производственных отходах [3, 6, 7].

Основным импульсом для изучения распределения ртути в объектах окружающей среды РА явилось запланированное строительство каскада ГЭС в среднем течении р. Катунь. В 1988–1990 гг. рядом институтов СО АН СССР были проведены разноплановые исследования особенностей распределения ртути в районе проектируемого Катунского гидроузла. Этими работами установлен локальный слабо концентрированный характер распределения ртути и ее подвижных форм в природных средах и геологических образованиях изученной территории [8–10].

Систематизация и анализ этой информации и данных последующих работ явились целью обобщения, краткие результаты которого приведены в настоящей статье. Основные его задачи заключались в изучении уровней содержания ртути в вышеотмеченных объектах, в предварительной оценке ее регионального фона в природных средах РА и его сравнении с аналогами и фоновыми значениями на территории других регионов Сибири.

Другая цель проведенного обобщения заключается в проверке вывода о высокой экологической опасности тяжелометального, в том числе ртутного загрязнения природной среды на территории РА [11], который в определенной степени лимитирует развитие туристско-рекреационной отрасли, одной из ведущих в республике.

Информационные материалы

Фактической основой настоящего обобщения явились в основном материалы проведенных в 1990-х гг. эколого-геохимических работ масштаба 1:1000000 (Алтайский полигон МГХК-1000, 1994; ГЭИК-1000 в Алтайском крае и Республике Алтай, 1996; Геохимическая основа Госгеолкарты листа М-45, 2001), а также данные локальных геоэкологических обследований на территории РА в 1992–2020 гг. Исполнителями этих работ были производственные (АО «Алтай-Гео», АО «Горно-Алтайская экспедиция», ФГУПП «Запсибгеология») и научные организации, в том числе ИМГРЭ, ИГиМ СО РАН, ИВЭП СО РАН, АРИ «Экология» и др.

Основная часть фактического материала по содержанию и распределению ртути в изученных средах содержится в фоновых отчетах этих организаций. В немногих публикациях по теме приведены в основном уровни содержания ртути в природных средах изученных территорий.

В рамках вышеотмеченных исследований на территории РА было проанализировано на ртуть около двух тысяч проб горных пород, почв, природных вод, образцов растений, а также проведено более полутора тысяч измерений концентраций ртути в атмосферном и почвенном воздухе газортутным анализатором АГП-01.

Анализы всех проб на ртуть проведены методом атомной абсорбции («холодного пара») в следующих аккредитованных лабораториях: Западно-Сибирском испытательном центре (г. Новокузнецк); лабораториях ИГиМ СО РАН (г. Новосибирск), ИМГРЭ (г. Москва), ИВЭП СО РАН (г. Барнаул), НИ ТПУ (г. Томск). Пределы обнаружения ртути для использованных методик составили для почв, донных отложений и растений – 5 мкг/кг, для воды – 2 мкг/дм³. Достоверность полученных в этих лабораториях данных обеспечена репрезентативными объемами и удовлетворительной сходимостью результатов межлабораторного (5–10 % от всего объема проб) и внутреннего контроля (3–7 %).

Обработка и интерпретация полученных результатов заключалась в их систематизации, создании базы данных в формате dBase, в формировании и последующей статистической обработке с помощью программ «Statistica 6.1» и «Microsoft Excel 2000» репрезентативных выборок по геологическим формациям, структурно-формационным зонам, физико-географическим районам, основным типам ландшафтов, природным средам, населенным пунктам, источникам техногенного загрязнения и пр.

Результаты и их обсуждение

Природные источники эмиссии ртути на территории Республики Алтай. Для Горного Алтая характерно эпимеральное ртутное оруденение, связываемое с раннемезозойской (юрской) тектономагматической активизацией региона [4, 12]. На его территории выявлен ряд месторождений и проявлений ртути карбонатно-киноварного и магнезиально-карбонатно-киноварного (лиственитового), реже кварц-флюорит-киноварного и кварц-диккит-киноварного типов, а также многочисленные литохимические и шлиховые ореолы ее рассеяния, приуроченные к протяженным (сотни км) зонам глубинных разломов и сопряженных с ними разрывных нарушений (рис. 1). Ртуть также присутствует как элемент-спутник в рудах месторождений цветных, редких и благородных металлов.

Максимальный уровень природных концентраций ртути проявлен в ее рудах – $n \times 0,1 \dots 1,0\%$. В других металлических и нерудных полезных ископаемых он на 3–4 порядка ниже. Так, содержание ртути в рудах Синюхинского и Калгутинского месторождений не превышает 0,1 и 0,3 мг/кг соответственно, а в каменных углях Курайского месторождения находится на уровне фона почв. Содержание ртути во вторичных ореолах рассеяния рудных месторождений составляет в основном сотые–десятые доли мг/кг, а на участках ртутнорудных объектов – до первых мг/кг (табл. 1).

Природно-техногенные факторы эмиссии ртути представлены участками разведки месторождений, промышленными зонами ГДП, а также загрязнениями их выбросами, сбросами и отходами объектами окружающей среды (почвы, грунты, донные отложения). Так, концентрации ртути в выбросах металлургического завода бывшего Акташского рудника, а впоследствии одноименного горно-металлургического предприятия (АГМП) достигали 6,3 мг/м³, в штольневом водоот-

ливе 0,6 мкг/дм³, в металлургических шлаках (огарках) до 1 кг/т, в шламах до 150 кг/т [13, 14].

Повышенный уровень содержания ртути (до 10 мг/кг) отмечен в отходах обогащения руд ряда ме-

сторождений цветных, редких и благородных металлов (табл. 1), а также в выбросах предприятий цветной металлургии Восточного Казахстана, переносимых на территорию Алтая [14].

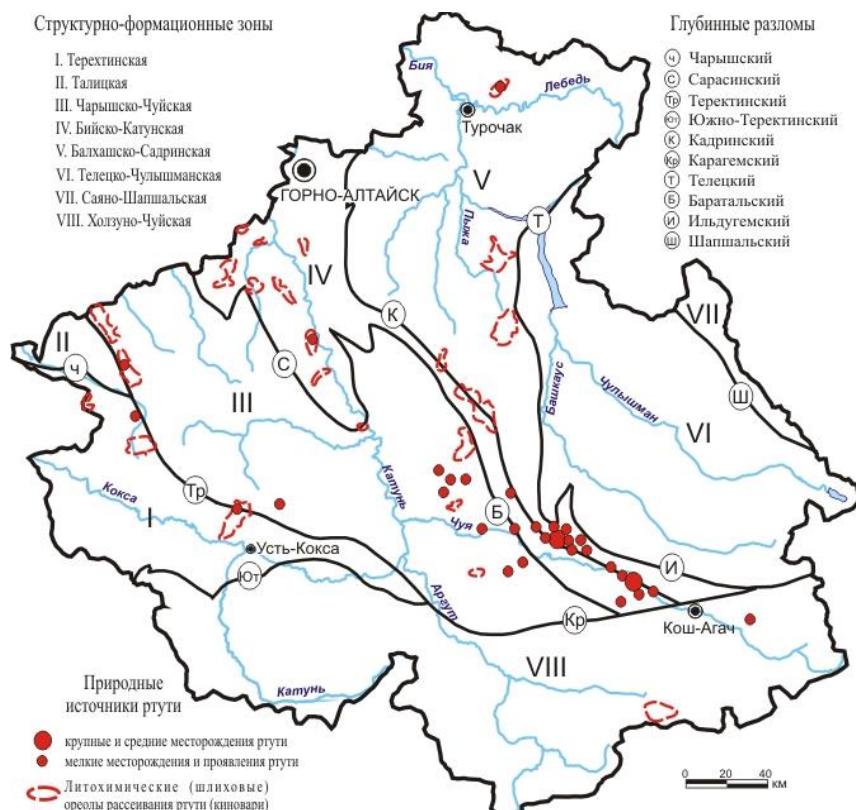


Рис. 1. Геолого-структурная позиция проявлений ртути в Республике Алтай

Fig. 1. Geological and structural position of mercury manifestations in the Altai Republic

Таблица 1. Содержание ртути в источниках ее эмиссии в природную среду РА

Table 1. Mercury content in the sources of its emission into the natural environment of the Altai Republic

Параметры Parameters	Содержание ртути в ее природных источниках/Mercury content in its natural sources					Вторичные ореолы Hg Secondary auras of Hg	
	Месторождения ртути и других полезных ископаемых Deposits of mercury and other minerals						
	Акташское Aktash (Hg)	Чаган-Узун Chagan-Uzun (Hg)	Калгуты Kalgutu (W, Mo)	Синюхинское Sinyukha (Au)	Курайское (уголь) Kurai (coal)	Акташское Aktash (Hg)	Синюхинское Sinyukha (Au)
lim, мкг/кг (mcg/kg)	0,1...10,8×10 ⁷	0,1...1,5×10 ⁷	50-300	5-100	1-80	100-500	10-300
\bar{x} , мкг/кг (mcg/kg)	1,25×10 ⁷	0,47×10 ⁷	200	30	50	100-300	100
Содержание ртути в твердых природно-техногенных источниках вторичного загрязнения Mercury content in solid natural and man-made sources of secondary pollution							
Параметры Parameters	Производственные отходы, г/т Production waste, g/t			Почвы промзон рудников Soils of industrial zones of mines		Донные осадки рек Bottom sediments of rivers	
	Шлаки ¹ Slags ¹	Хвосты ² Tails ²	Хвосты ³ Tails ³	АГМП AGME	«Калгуты» «Kalgut»	«Веселый» «Vesely»	Ярлыамры Yarlyamry
lim, мкг/кг (mcg/kg)	161-1000	1,0-6,3	1-10	1-1000	0,04-30	0,1-6,3	10-103
\bar{x} , мкг/кг (mcg/kg)	250	2,6	5,0	29,0	8,9	1,0	37,3
Содержание ртути в жидких природно-техногенных источниках вторичного загрязнения Mercury content in liquid natural and man-made sources of secondary pollution							
Параметры Parameters	Водоотлив рудников Mine drainage			Технологические воды рудников Process waters drainage		Вода загрязненных рек Water of polluted rivers	
	АГМП AGME	«Майский» «Maysky»	«Веселый» «Vesely»	АГМП AGME	«Майский» «Maysky»	«Веселый» «Vesely»	Ярлыамры Yarlyamry
lim, мкг/л (mcg/l)	0,2-0,6	0,11-0,34	0,07-0,17	до 13900	0,07-180	0,10-9,3	0,07-2,4
\bar{x} , мкг/л (mcg/l)	0,32	0,20	0,10	2500	0,45	0,20	0,30

lim – минимальное...максимальное содержание, \bar{x} – среднее содержание, N – число проб. Производственные отходы: 1 – АГМП, 2 – рудник «Веселый», 3 – рудник «Калгуты».

lim – minimum...maximum content, \bar{x} – average content, N – number of samples. Production waste: 1 – AGME, 2 – «Vesely» mine, 3 – «Kalgut» mine.

Содержание ртути в загрязненных почвах варьируется в широких пределах – от единиц–десятков мкг/кг до первых тысяч – сотен тысяч мкг/кг в промзонах рудников, а также горнодобывающих предприятий, использовавших ртуть для извлечения золота. Такой же уровень концентраций ртути отмечен в донных отложениях рек, загрязненных твердыми отходами ГДП.

Повышенный уровень содержания ртути проявлен в жидких природно-техногенных источниках вторичного загрязнения – в водоотливе разведочно-эксплуатационных горных выработок, в технологических водах горнодобывающих предприятий, а также в загрязненных их сбросами поверхностных водных объектах. В технологических водах ГДП, размещаемых, как правило, в технически необорудованных прудах-отстойниках, проявлены повышенные и аномально высокие концентрации ртути – до первых десятков и реже тысяч мкг/дм³. В других источниках вторичного загрязнения ее содержание составляет в основном десятки мкг/дм³ (табл. 1).

Техногенные источники эмиссии ртути в окружающую среду представлены в основном привозными ртутьсодержащими отходами промышленных предприятий Сибирского региона, хвостами золотоизвлекательной фабрики рудника «Веселый», а также участками прошлого использования ртути при отработке золотоносных россыпей в северной части региона (бассейны рек Бия, Лебедь, Саракокша), приводящей к загрязнению всего комплекса природных сред [5].

Второстепенными источниками антропогенного поступления ртути в окружающую среду являются селитебные зоны (сжигание угля, размещение отходов и др.) и пахотные земли под зерновыми культурами, семена которых обрабатывались ртутьсодержащим фунгицидами (гранозан и др.) [15–17]. С учетом небольшой численности и рассредоточенности населения, преобладания аграрного производства, а также низкой доли пашни (1,3 % от площади РА) уровень эмиссии ртути от этих источников представляется незначительным (рис. 2).

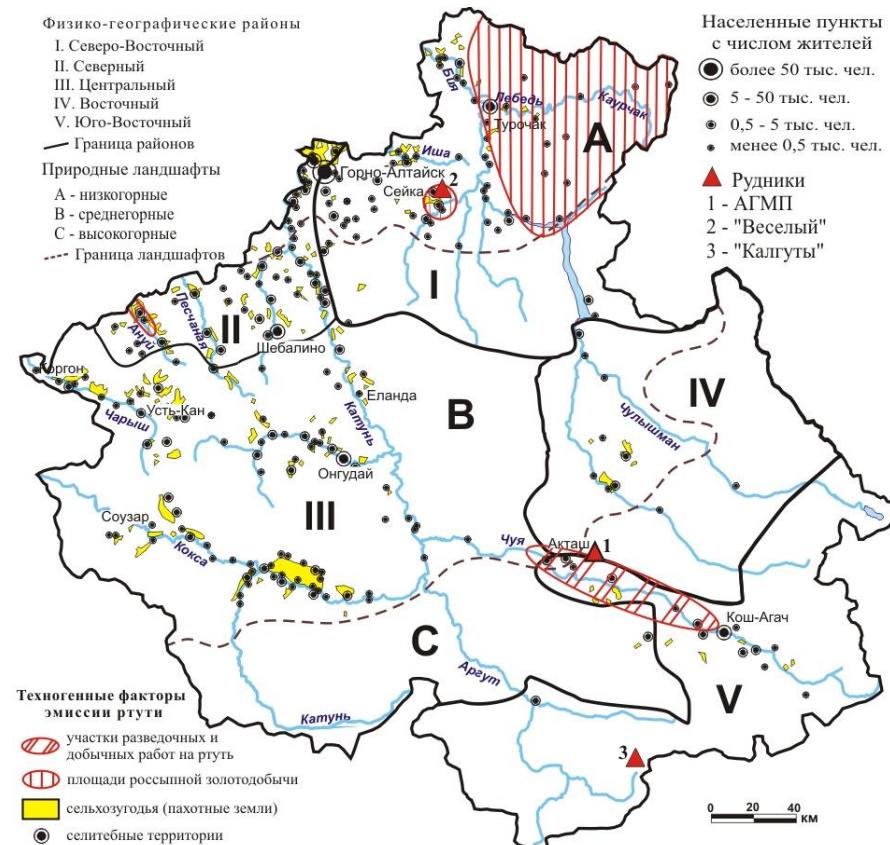


Рис. 2. Потенциальные источники эмиссии ртути в окружающую среду РА

Fig. 2. Potential sources of mercury emissions into the RA environment

Уровни содержания ртути в природных средах. Ртуть в фоновых, реже в повышенных и высоких концентрациях присутствует во всех компонентах природной среды региона – от горных пород до атмосферного воздуха, в котором повышенное содержание ртути, особенно в почвенном воздухе, служит надежным индикатором ее повышенного присутствия в почвообразующих породах.

По данным МГХК-1000 [6], среднее содержание ртути в породах геологических формаций Горного Алтая варьируется в пределах 30–440 мкг/кг и в среднем составляет 100 мкг/кг. Этот региональный фон находится на уровне кларка литосфера и предопределяет концентрации ртути в приземной атмосфере населенных пунктов Республики Алтай на уровне 4–10 нг/м³, а в почвенном воздухе – 10–30 нг/м³.

В населенных пунктах региона, где находятся объекты инфраструктуры ГДП, добывающих или применяющих ртуть, ее концентрации в приземной атмосфере выше на порядок, а в почвенном воздухе выше на два порядка. При этом содержания ртути в почвенном и атмосферном воздухе тесно связаны между собой (табл. 2).

Таблица 2. Содержание ртути в атмосферном и почвенном воздухе

Table 2. Mercury content in atmospheric and soil air

Содержание ртути в воздухе населенных пунктов Республики Алтай и Алтайского края Mercury content in the air of settlements of the Altai Republic and the Altai territory								
Параметры Parameters	Акташ Aktash	Сейка Seyka	Улаган Ulagan	Чемал Chemal	Шебалино Shebalino	Горно-Алтайск Gorno-Altaisk	Барнаул Barnaul	Бийск Biysk
<i>N</i> , ед. (ун.)	32	175	28	28	18	51	103	69
lim, нг/м ³ (ng/m ³)	<2–200	<2–264	<2–24	<2–12	<2–36	<2–8	<2–59	<2–13
\bar{x} , нг/м ³ (ng/m ³)	38,7	68,4	7,0	5,3	8,6	4,0	5,0	8,0
Содержание ртути в почвенном воздухе населенных пунктов Республики Алтай Mercury content in the soil air of settlements of the Altai Republic								
Параметры Parameters	Акташ Aktash	Сейка Seyka	Майское Maiskoe	Талон Talon	Чибит Chibit	Улаган Ulagan	Чемал Chemal	Шебалино Shebalino
<i>N</i> , ед. (ун.)	32	175	30	18	11	28	28	18
lim, нг/м ³ (ng/m ³)	45–5188	<2–4936	36–5243	44–660	4–82	<2–38	4–50	<2–52
\bar{x} , нг/м ³ (ng/m ³)	787	165	204	312	27,3	13,3	19,1	14,3
R*	0,68	0,38	нет данных/no data		0,79	0,59	0,52	0,60

* – значения парной корреляции в почвенном и атмосферном воздухе при $p=0,01$; выделены населенные пункты с загрязненным ртутью почвенным покровом. Остальные условные обозначения в табл. 1.

* – values of the pair correlation in soil and atmospheric air at $p=0,01$; settlements with mercury-contaminated soil cover are identified. The remaining symbols are shown in Table 1.

Содержание ртути в незагрязненных почвах региона варьируется в относительно узких пределах – 10–270 мкг/кг при среднем 110 мкг/кг, которое можно считать региональным фоном. Среднее содержание ртути для разных типов почв изменяется от 77 мкг/кг для горнолесных дерново-подзолистых почв до 170 мкг/кг для черноземов южных. Повышенные ее концентрации (130–160 мкг/кг) характерны также для каштановых почв Чуйской и Курайской межгорных котловин Юго-Восточного Алтая [7].

Характерной особенностью поведения ртути в почвах является увеличение ее содержания в ряду «низкогорные–среднегорные–высокогорные ландшафты», объясняемое

Основными источниками эмиссии ртути в атмосферу региона являются производственные отходы ГДП и загрязненные ими почвы [13]. Так, концентрации ртути в приземной атмосфере над терриконами огарков АГМП и захоронениями привозных РСО достигает 7 мкг/м³ (23 ПДК), а в почвенном воздухе на территории промзоны – 60 мкг/м³.

более легким механическим составом и повышенной степенью выветривания почвообразующих пород в условиях высокогорья. Идентичный, но менее выраженный тренд увеличения содержания ртути в почвах проявлен в ряду физико-географических районов: Северо-Восточный–Центральный–Юго-Восточный Алтай (табл. 3).

Другая особенность поведения ртути в почвах заключается в ее накоплении в верхней части гумусового горизонта А в среднем в полтора раза выше относительно нижних горизонтов (ВС, С), объясняемое более активным образованием ртутьорганических соединений [18]. Это отношение сохраняется для всех типов природных ландшафтов Горного Алтая.

Таблица 3. Содержание ртути в почвах РА (по материалам ГЭИК-1000)

Table 3. Mercury content in RA soils (based on GERM-1000 materials)

Содержание ртути в почвенном горизонте А основных типов ландшафтов Mercury content in the soil horizon A of the main types of landscapes					
Параметры Parameters	низкогорные low mountains	среднегорные mid-mountain	высокогорные high mountains	межгорные впадины intermountain hollows	среднее average
<i>N</i> , ед. (ун.)	30	24	22	13	89
lim, мкг/кг (mcg/l)	10–143	60–150	95–270	75–270	10–270
\bar{x} , мкг/кг (mcg/l)	68	125	190	169	115
Содержание ртути в почвенных горизонтах ВС, С основных типов ландшафтов Mercury content in soil horizons BC, C the main types of landscapes					
<i>N</i> , ед. (ун.)	29	13	10	8	60
lim, мкг/кг (mcg/l)	10–150	10–150	20–200	50–150	10–200
\bar{x} , мкг/кг (mcg/l)	45	80	120	110	75
A/BC, С ед. (C un.)	1,51	1,56	1,58	1,54	1,53

Среднее содержание ртути во всех типах растительности региона также варьируется в узких пределах – 12–20 мкг/кг, но для отдельных семейств и видов растений имеются двух- и трехкратные различия. В зонах влияния ГДП ее содержание в разнотравье в 5–50 раз выше, чем на фоновой террито-

рии РА и других регионах [19–21]. Максимальные концентрации ртути отмечены в разнотравье промзоны бывшего АГМП – до 35000 мкг/кг, или 700 МДУ, в зонах влияния других ГДП ее содержание в травянистых растениях не превышает десятых долей мг/кг (табл. 4).

Таблица 4. Содержание ртути в растительности на территории РА

Table 4. Mercury content in vegetation on the territory of the Altai Republic

Параметры Parameters	Древесные виды Wood species		Травянистые виды (разнотравье) Herbaceous species (herbs)				Разнотравье в зонах рудников Mixed grasses in mine zones		
	Хвойные Conifer	Листственные Foliage	I	II	III	IV	АГМП AGME	«Калгуты» «Kalgutu»	«Веселый» «Vesely»
<i>N</i> , ед. (ун.)	16	28	52	16	34	54	74	10	19
lim, мкг/кг (mcg/l)	8–28	10–32	6–70	7–15	5–59	3–64	40–35000	80–480	50–160
\bar{x} , мкг/кг (mcg/l)	18,5	20,0	17,3	11,8	19,7	15,8	860	220	97

I – бассейн р. Катунь, II – район оз. Телецкое, III – плато Уок; IV – межгорные котловины.

I – Katun river basin, II – Teletskoe lake district, III – Ukok plateau; IV – intermountain basins.

Картина распределения ртути в поверхностных водах региона идентична той, что отмечена для растений. Так, ее максимальное содержание в воде рек 2–3 порядка (относительно р. Обь) составляет 0,30...0,43 мкг/дм³ при среднем 0,1...0,15 мкг/дм³ (табл. 5). Это свидетельствует о близких концентрациях ртути в геологических образованиях водосборных бассейнов рек, а также о близости природных условий перехода ртути в водную среду.

В донных отложениях рек среднее содержание ртути варьируется от 80 до 350 мкг/кг, при этом максимальные концентрации проявлены главным образом в мелкопесчано-глинисто-илистых фракциях наносов рек северной и северо-восточной низкогорных частей РА (Лебедь, Бия, Иша, Каурчак и др.). Для этих рек нередко присущи значимые обратные связи содержания ртути в воде и донных отложениях.

Таблица 5. Среднее содержание ртути в речных водах и донных отложениях РА

Table 5. Average mercury content in river waters and bottom sediments of the RA

Параметры Parameters	Вода рек 2–3 порядков/Water of rivers of 2–3 orders							
	Катунь Katun	Чарыш Charysh	Ануй Anui	Песчаная Peschanaya	Лебедь Lebed	Чулышман Chulyshman	Каурчак Kaurchak	
<i>N</i> , ед. (ун.)	20	58	18	12	4	5	17	
lim, мкг/л (mcg/l)	0,02–0,30	0,01–0,43	0,01–0,30	0,01–0,36	0,01–0,17	0,01–0,05	0,01–0,37	
\bar{x} , мкг/л (mcg/l)	0,16	0,13	0,12	0,11	0,13	0,03	0,16	
Донные отложения рек/Bottom sediments of rivers								
Параметры Parameters	Катунь Katun	Бия Biya	Чарыш Charysh	Аргут Argut	Песчаная Peschanaya	Лебедь Lebed	Кокса Koksa	Иша Isha
<i>N</i> , ед. (ун.)	17	10	29	5	6	5	11	10
lim, мкг/кг (mcg/l)	50–350	150–320	10–300	20–300	60–300	150–300	80–300	170–340
\bar{x} , мкг/кг (mcg/l)	219	237	98	120	184	244	162	255

В основных типах подземных вод складчатого палеозойского фундамента (жильные, трещинные, карстовые) и рыхлого покровного чехла (грунтовые воды) содержание ртути в целом в 2–3 раза ниже, чем в по-

верхностных водах. Так, ее среднее содержание в питьевых подземных водах находится на уровне 0,02...0,08 мкг/дм³ при преобладании значений 0,04...0,06 мкг/дм³ (табл. 6).

Таблица 6. Среднее содержание ртути в подземных водах населенных пунктов РА

Table 6. Average mercury content in underground waters of Altai Republic settlements

Содержание ртути в грунтовых водах отложений рыхлого чехла в населенных пунктах Mercury content in ground water of loose cover deposits in populated areas							
Параметры Parameters	Г-Алтайск G-Altaisk	Шебалино Shebalino	Сейка Seyka	Турочак Turochak	Коргон Korgon	Артыбаш Artybash	Акташ Aktash
<i>N</i> , ед. (ун.)	26	13	38	9	15	10	9
max, мкг/л (mcg/l)	0,31	0,22	0,27	0,35	0,25	0,13	0,09
\bar{x} , мкг/л (mcg/l)	0,05	0,06	0,04	0,07	0,05	0,02	0,04
Содержание ртути в подземных водах складчатого фундамента Mercury content in underground waters of the folded Foundation							
Параметры Parameters	Г-Алтайск G-Altaisk	Онгудай Ongudai	Сейка Seyka	Турочак Turochak	Усть-Кан Ust-Kan	Кош-Агач Kosh-Agach	Акташ Aktash
<i>N</i> , ед. (ун.)	30	17	35	13	14	24	8
max, мкг/л (mcg/l)	0,36	0,29	0,26	0,29	0,36	0,25	0,08
\bar{x} , мкг/л (mcg/l)	0,05	0,05	0,05	0,06	0,08	0,07	0,03

Анализ корреляционных связей ртути в сопряженных пробах природных сред в условно фоновых и слабо загрязненных населенных пунктах региона (Акташ, Сейка) показал наличие прямой зависимости ее содержания в приземном воздухе (на высоте 1,5 м), почвенном воздухе,

почвах и почвообразующих породах складчатого фундамента (табл. 7). Исключением является незначимый уровень связи между содержанием ртути в приземном воздухе и коренных породах, что объясняется превалирующим отсутствием их непосредственного контакта.

Таблица 7. Связи ртути в сопряженных природных средах населенных пунктов

Table 7. Mercury bonds in conjugated natural environments of human settlements

Природные среды Natural environments	Акташ/Aktash (n=32)				Чибит/Chibit, Иня/Inya (n=22)				Еланда/Elanda (n=126)			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
I. Атмосферный воздух/Atmospheric air	1	0,68	0,36	0,05	1	0,79	0,43	0,37	1	0,40	0,20	0,04
II. Почвенный воздух/Soil air		1	0,36	0,35		1	0,56	0,42		1	0,30	0,25
III. Почвы/Soils			1	0,87			1	0,82			1	0,38
IV. Коренные породы/Bedrock				1				1				1

Примечание: выделены значимые коэффициенты парной корреляции на уровне 0,05.

Note: significant pair correlation coefficients at the level of 0,05 are highlighted.

Отмеченные тесные связи концентраций ртути в объектах природной среды указывают на их сопряженный характер и на превалирование природных источников ее эмиссии в окружающую среду региона. Следует отметить, что на участках наложенного ртутного загрязнения промзон ГДП отсутствуют связи между содержанием ртути в

горных породах и депонирующих ее природных средах.

Региональный геохимический фон ртути в природных средах. Полученные данные позволяют предварительно оценить региональный фон ртути в горных породах и компонентах природной среды на территории РА следующими значениями (табл. 8).

Таблица 8. Региональный геохимический фон ртути в компонентах природной среды

Table 8. Regional geochemical background of mercury in rocks and natural environments

Кларки, фонны, ПДК (ОДК) Clarks, backgrounds, MPC (APC)	Земная кора, мг/кг Earth's crust, mg/kg	Атмосферный воздух, нг/м ³ Atmospheric air, ng/m ³	Почвы, мг/кг Soils, mg/kg	Воды, мкг/дм ³ Waters, mcg/dm ³		Донные отложения, мг/кг Bottom sediments, mg/kg	Растения Plants	
				речные river	подземные underground		1	2
Кларк/Clarks [24]	0,065	1,7	0,06	0,07	0,01	0,07	0,015	
Фон Сибири Siberia background	0,05	1–11	0,04	0,02	0,02	0,07	нет данных no data	
Фон Горного Алтая Gorny Altai background	0,10	4,0	0,11	0,10	0,04	0,10	0,017	0,020
ПДК (ОДК, МДУ) MPC (APC, MPC)	–	300	2,1	0,05	0,5	–	(0,05)	–

1 – разнотравье; 2 – листья тополя и березы; прочерк – отсутствие регламентов.

1 – motley grass; 2 – poplar and birch leaves; dash – lack of regulations.

В качестве комментария по достоверности оценки приведенного регионального фона ртути отметим следующее. Исходные, репрезентативные по объему выборок, данные для их расчета охватывали, как правило, весь регион и были получены (выбраны) для его незагрязненных фоновых по ртути территорий. При расчете фоновых значений были также использованы оценки регионального, а для отдельных районов – и локального геохимического фона, содержащиеся в опубликованных и фондовых материалах эколого-геохимических работ в РА и на сопредельных территориях.

Сопоставление предварительно намеченного регионального геохимического фона ртути на территории региона с кларками земной коры, приземной атмосфера, гидро-, педо- и биосфера однозначно указывает на небольшое (в среднем в 1,5 раза), но устойчивое превышение «ртутного фона» Горного Алтая над кларковыми значениями и региональными фондами Сибири [22–25].

По нашему мнению, это обстоятельство обусловлено главным образом широким распространением в РА проявлений ртути и объектов ее разведки, разра-

ботки и применения, а также высоким миграционным потенциалом ртути в условиях резко расчлененного рельефа и высокой обводненности региона, способствующих ее активному распространению в объектах природной среды.

Выводы

- Геологические образования Республики Алтай в целом не специализированы на ртуть, но на локальных участках ртутного оруденения проявлено ее слабо повышенное присутствие в компонентах природной среды.
- Аномально повышенные уровни ртутного загрязнения компонентов природной среды обусловлены главным образом экологическими последствиями ее добычи и применения.
- Современная хозяйственная деятельность в регионе не создает опасного загрязнения ртутью компонентов природной среды, но в его пределах существует ряд ранее сформированных техногенных источников эмиссии ртути, основными из которых являются отходы горнодобывающих предприятий.
- Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1992. – 169 с.
- Распределение ртути в компонентах окружающей среды горнорудных районов Республики Алтай / Д.В. Юсупов, Ю.В. Робертус, Л.П. Рихванов, Р.В. Любимов, Е.Е. Ляпина,

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: справочник. В 6 кн. / под ред. Э.К. Буренкова. Кн. 5: Редкие d-элементы. – М.: Экология, 1997. – 576 с.

- Е.М. Турсуналиева // Оптика атмосферы и океана. – 2018. – Т. 31. – № 1. – С. 73–78.
4. Геология и генезис ртутных месторождений Алтая–Саянской области / В.А. Кузнецов, В.И. Васильев, А.А. Оболенский, И.П. Щербань / отв. ред. акад. В.А. Кузнецова. – Новосибирск: Наука, 1978. – 295 с.
5. Робертус Ю.В. Масштабы и последствия применения ртути при золотодобыче в Республике Алтай // Экология и промышленность России. – 2020. – № 7. – С. 42–47.
6. Криночkin Л.А. Комплексная ресурсно-экологическая оценка территорий на примере многоцелевого геохимического карттирования масштаба 1:1000000 (на примере южной части Алтайского края): дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – М.: ИМГРЭ, 1999. – 190 с.
7. Малыгин М.А., Пузанов А.В. Ртуть в почвах, почвенном и приземном воздухе Алтая–Саянской горной области // Химия в интересах устойчивого развития. – 1995. – Т. 3. – № 1–2. – С. 161–173.
8. Катунь: экогеохимия ртути / под ред. Н.А. Рослякова, А.Н. Дмитриева. – Новосибирск: ОИГГиМ, 1992. – 180 с.
9. Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: аналитический обзор. Ч. 3. – Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1989. – 204 с.
10. Папина Т.С., Артемьева С.С., Темерев С.В. Особенности миграции ртути в бассейне р. Катуни // Водные ресурсы. – 1995. – Т. 22. – № 1. – С. 60–66.
11. Гусев А.И., Топоркова Н.И., Вдовина Е.Ю. Экологогеохимическое районирование почв Алтая–Саянской складчатой области // Известия Алтайского отдела Русского географического общества. – 2015. – № 1 (36). – С. 95–101.
12. Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. – М.: Наука, 1986. – 232 с.
13. Формы нахождения и переноса ртути в компонентах экосистем Горного Алтая / Ю.В. Робертус, Л.П. Рихванов, Д.В. Юступов, Р.В. Любимов, Е.Е. Ляпина, Н.А. Осипова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – № 2. – С. 185–192.
14. Робертус Ю.В., Рихванов Л.П. Химические элементы и вещества – индикаторы загрязнения природной среды Республики Алтай // Известия ТПУ. Инженеринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 8. – С. 154–165.
15. Evaluation of mercury pollution in cultivated and wild plants from two small communities of the Tapajos gold mining reserve, Para State, Brazil / S.G. Egler, S. Rodrigues-Filho, R.C. Villas-Boas, C. Beinhoff // Sci. Total Environ. – 2016. – V. 368. – P. 424–433.
16. Distribution and mobility of mercury in soils of a gold mining region, Cuyuni river basin, Venezuela / F. Santos-Francés, A. García-Sánchez, P. Alonso-Rojo, F. Contreras, M. Adams // Journal of Environmental Management. – 2011. – V. 92. – P. 1268–1276.
17. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. fourth ed. – Boca Raton: CRC Press, 2011. – 505 p.
18. Malikova I.N., Anoshin G.N., Badmaeva Zh.O. Mobile mercury species in soils of natural and natural-technogenic landscapes // Rus. Geol. Geophys. – 2011. – V. 52. – P. 320–332.
19. Mercury uptake into poplar leaves / M. Assad, J. Parelle, D. Cazaux, F. Gimbert, M. Chalot, F. Tatin-Froux // Chemosphere. – 2016. – V. 146. – P. 1–7.
20. Bargagli R. Moss and lichen biomonitoring of atmospheric mercury: a review // Science of the Total Environment. – 2016. – V. 572. – P. 216–231.
21. Heavy metals accumulation in tree leaves from urban areas / M. Tomasevic, S. Rajsic, D. Dordevic, M. Tasic, J. Krstic, V. Novakovic // Environmental Chemistry Letters. – 2004. – V. 2. – P. 151–154.
22. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. – Екатеринбург, УрО РАН, 2009. – 383 с.
23. 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.
24. Assessment of mercury content in poplar leaves of Novokuznetsk agglomeration / E.E. Lyapina, D.V. Yusupov, E.M. Tursunaliyeva, V.V. Osipova // Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – V. 48 (1). – 012022.
25. Populus nigra L. as a bioindicator of atmospheric trace element pollution and potential toxic impacts on human and ecosystem / A. Yalaltdinova, J. Kim, N. Baranovskaya, L. Rikhvanov // Ecological Indicators. – 2018. – V. 95. – P. 974–983.

Поступила 01.03.2021 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.

Пузанов А.В., доктор биологических наук, профессор, директор, Институт водных и экологических проблем СО РАН.

Кац В.Е., ведущий специалист, АО «Алтай-Гео».

UDC 553.499:550.4:504.064(571.150)

MERCURY IN THE COMPONENTS OF NATURAL ENVIRONMENT OF THE ALTAI REPUBLIC

Yuriy V. Robertus¹,
ariecol@mail.gorny.ru

Leonid P. Rikhvanov²

Alexander V. Puzanov¹,
puzanov-aleksander@mail.ru

Valentina E. Katz³,
alta.geo@yandex.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.

³ JSC «Altai-Geo»,
52, Zavodskaya street, Maima, 649100, Russia.

The relevance of the work is caused by the need to generalize extensive diverse information on the ecogeochemistry of mercury in natural environments and man-made objects of the Altai Republic.

The aim of the research is to collect and systematize data on the levels of mercury content in the components of the natural environment in the background and contaminated areas of the region.

Methods: study and analysis of published and stock materials of ecological and geochemical works on mercury carried out in 1980–2010 by scientific and industrial organizations in the territory of the Altai Republic.

Results. Data on the main natural and anthropogenic sources of mercury emissions in the region and the levels of mercury pollution of the natural environment in the zones of their impact are presented. For the first time, the levels of mercury content were estimated for a large complex of components of the natural environment. The predominance of background concentrations of mercury in them and their close relations with the rocks of the folded basement are shown. Altitudinal zoning in mercury distribution in the soils of natural landscapes is planned. The background of mercury in rocks and other components of the natural environment of the region were preliminarily estimated. Its level is slightly increased relative to the world's Clarks.

Conclusions. The geological formations of the region are not mercury-specific. The increased level of local superimposed mercury pollution of natural environments is mainly due to its past extraction and use. Mercury concentrations in polluted natural environments are closely related. The main sources of anthropogenic mercury emissions are stale waste from mining enterprises. Modern economic activity in the region does not create dangerous pollution of the natural environment.

Key words:

Altai Republic, mercury, natural environments, emission sources, content levels, imposed pollution, local and regional background.

REFERENCES

1. Ivanov V.V. *Ekologicheskaya geokhimiya elementov: spravochnik. Redkie d-elementy* [Environmental geochemistry of elements: reference book. Rare d-elements]. Ed. by E.K. Burenkov. Moscow, Ekologiya Publ., 1997. 576 p.
2. Yanin E.P. *Rtut v okruzhayushchey srede promyshlennogo goroda* [Mercury in the environment of an industrial city]. Moscow, IMGRE Publ., 1992. 169 p.
3. Yusupov D.V., Robertus Yu.V., Rikhvanov L.P., Lyubimov R.V., Lyapina E.E., Tursunalieva E.M. Distribution of mercury in environmental components of mining regions of the Altai Republic. *Optics of the atmosphere and ocean*, 2018, vol. 31, no. 1, pp 73–78. In Rus.
4. Kuznetsov V.A., Vasiliev V.I., Obolensky A.A., Shcherban I.P. *Geologiya i genezis rtutnykh mestorozhdeniy Altai-Sayan regiona* [Geology and genesis of mercury deposits in the Altai-Sayan region]. Ed. by Acad. V.A. Kuznetsov. Novosibirsk, Nauka Publ., 1978. 295 p.
5. Robertus Yu.V. Scales and consequences of mercury application in gold mining in the Altai Republic. *Ecology and Industry of Russia*, 2020, no. 7, pp. 42–47. In Rus.
6. Krinochkin L.A. *Kompleksnaya resursno-ekologicheskaya otsenka territoriy na primere mnogotselevogo geokhimicheskogo kartirovaniya mashtaba 1:1000000 (na primere yuzhnoy chasti Altayskogo kraja)*. Dis. kand. nauk [Complex resource and ecological assessment of territories on the example of multi-purpose geochemical mapping of scale 1:1000000 (on the example of the southern part of the Altai territory)]. Cand. Diss.]. Moscow, 1999. 190 p.
7. Malgin M.A., Puzanov A.V. Mercury in soils, soil and surface air of the Altai-Sayan mountain region. *Chemistry for sustainable development*, 1995, vol. 3, no. 1–2, pp 161–173. In Rus.
8. Katun: ekogeokhimiya rtuti [Katun: mercury ecogeochemistry]. Eds. N.A. Roslyakov, A.N. Dmitriev. Novosibirsk, UIGGM Publ., 1992. 180 p.
9. *Povedenie rtuti i drugikh tyazhelykh metallov v ekosistemakh: analiticheskiy obzor* [Behavior of mercury and other heavy metals in ecosystems: analytical review]. Novosibirsk, SPSTL SB AS USSR Publ., 1989. 204 p.
10. Papina T.S., Artemyeva S.S., Temerev S.V. Features of mercury migration in the Katun river basin. *Water resources*, 1995, vol. 22, no. 1, pp. 60–66. In Rus.
11. Gusev A.I., Toporkova N.I., Vdovina E.Yu. Ecological and geochemical zoning of soils of the Altai-Sayan folded region. *Izvestiya of the Altai Department of Russian geographical society*, 2015, no. 1 (36), pp. 95–101. In Rus.
12. Ozerova N.A. *Rtut i endogennoe rudoobrazovanie* [Mercury and endogenous ore formation]. Moscow, Nauka Publ., 1986. 232 p.
13. Robertus Yu.V., Rikhvanov L.P., Yusupov D.V., Lyubimov R.V., Lyapina E.E., Osipova N.A. Forms of finding and transferring mercury in the components of the ecosystems of the Altai Moun-

- tains. *Chemistry for sustainable development*, 2018, no. 2, pp. 185–192. In Rus.
- 14. Robertus Yu.V., Rikhvanov L.P. Chemical elements and substances-indicators of pollution of the natural environment of the Altai Republic. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets engineering*, 2020, vol. 331, no. 8, pp. 154–165. In Rus.
 - 15. Egler S.G., Rodrigues-Filho S., Villas-Boas R.C., Beinhoff C. Evaluation of mercury pollution in cultivated and wild plants from two small communities of the Tapajos gold mining reserve, Para State, Brazil. *Sci. Total Environ.*, 2016, vol. 368, pp. 424–433.
 - 16. Santos-Francés F., García-Sánchez A., Alonso-Rojo P., Contreras F., Adams M. Distribution and mobility of mercury in soils of a gold mining region, Cuyuni river basin, Venezuela. *Journal of Environmental Management*, 2011, vol. 92, pp. 1268–1276.
 - 17. Kabata-Pendias A. *Trace elements in soils and plants*. fourth ed. Boca Raton, CRC Press, 2011. 505 p.
 - 18. Malikova I.N., Anoshin G.N., Badmaeva Zh.O. Mobile forms of mercury in soils of natural and natural-technogenic landscapes. *Geology and Geophysics*, 2011, vol. 52, no. 3, pp. 409–425.
 - 19. Assad M., Parelle J., Cazaux D., Gimbert F., Chalot M., Tatin-Froux F. Mercury uptake into poplar leaves. *Chemosphere*, 2016, vol. 146, pp. 1–7.
 - 20. Bargagli R. Moss and lichen biomonitoring of atmospheric mercury: a review. *Science of the Total Environment*, 2016, vol. 572, pp. 216–231.
 - 21. Tomasevic M., Rajsic S., Dordevic D., Tasic M., Krstic J., Novakovic V. Heavy metals accumulation in tree leaves from urban areas. *Environmental Chemistry Letters*, 2004, vol. 2, pp. 151–154.
 - 22. Grigoriev N.A. *Raspredelenie khimicheskikh elementov v verkhney chasti kontinentalnoy kory* [Distribution of chemical elements in the upper part of the continental crust]. Yekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2009. 383 p.
 - 23. Strahovenko V.D., Malikova I.N., Shcherbov B.L. distribution of mercury in components of the Siberian environment. *Chemistry for sustainable development*, 2012, vol. 20, no. 1, pp. 117–123. In Rus.
 - 24. Lyapina E.E., Yusupov D.V., Tursunalieva E.M., Osipova V.V. Assessment of mercury content in poplar leaves of Novokuznetsk agglomeration. *Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2016, vol. 48 (1), 012022.
 - 25. Yalaltdinova A., Kim J., Baranovskaya N., Rikhvanov L. *Populus nigra* L. as a bioindicator of atmospheric trace element pollution and potential toxic impacts on human and ecosystem. *Ecological Indicators*, 2018, vol. 95, pp. 974–983.

Received: 1 March 2021.

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, Department of geology, Engineering School of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University.
- Alexander V. Puzanov**, Dr. Sc., professor, director, Institute for Water and Environmental Problems SB RAS.
- Valentina E. Katz**, leading researcher, JSC «Altai-Geo».

УДК 553.8+550.42

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФЛЮИДОВ, СФОРМИРОВАВШИХ АПОГИПЕРБАЗИТОВЫЕ И АПОКАРБОНАТНЫЕ НЕФРИТЫ

Филиппова Анастасия Алексеевна¹,
a.filippova@igc.irk.ru

Мехоношин Алексей Сергеевич^{1,2},
mekhonos@igc.irk.ru

Бычинский Валерий Алексеевич¹,
val@igc.irk.ru

Чудненко Константин Вадимович¹,
chud@igc.irk.ru

¹ Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
Россия, 664033, г. Иркутск, а/я 9, ул. Фаворского, 1А.

² Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

Актуальность. В наиболее крупной в России Сибирской нефритоносной провинции обнаружены месторождения двух формационных типов – апогипербазитовый и апокарбонатный. Их тела формируются на контактах серпентинизированных пород и доломитовых мраморов с алюмосиликатными породами. Актуальность работы определяется тем, что установлены факторы, контролирующие единообразие минералогических типов нефритов различного генезиса, – состав гидротермального раствора и Р–Т условия процесса.

Цель. Критическое обобщение мирового материала по геохимии и петрологии нефритов позволяет достичь основной цели работы – подготовить исходные данные для формирования модели, адекватно описывающей особенности физико-химических процессов образования как апокарбонатных, так и апогипербазитовых нефритов.

Объекты: Кавоктинское месторождение апокарбонатного нефрита и Оспинское месторождение апогипербазитового нефрита.

Методы. Представленный химический состав пород определялся фотометрическим, атомно-абсорбционным, потенциометрическим и пламенно-фотометрическим методами, содержание микроэлементов – методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой. Изотопные составы кислорода и углерода проанализированы методом лазерного фторирования, а углерод и кислород в карбонатах – по методике разложения ортофосфорной кислотой. Изотопный состав водорода в гидроксилсодержащих минералах определен по методу Vennepmann, O'Neil.

Результаты. Мировые данные по геохимии и петрологии нефритов позволили установить, что апогипербазитовые нефриты формировались под воздействием магматических и метаморфических вод из серпентинитов, в апокарбонатных проявлениях нефрита флюид представляет собой метеорные воды, насыщенные углекислотой, образующейся при декарбонатизации доломита. Рассмотрена последовательность образования минеральных парагенезисов при развитии метасоматической зональности на контакте пород различного состава. По минеральному парагенезису апокарбонатный нефрит относится к низкотемпературной фации магнезиальных скарнов (350–400 °C). В результате формируется следующая метасоматическая зональность: доломитовый мрамор – кальцитовый мрамор с нефритом – tremolитовый скарн – пироксен – амфибол – клиноцизитовый скарн – амфиболиты. Месторождения апогипербазитового нефрита имеют иную метасоматическую зональность: микрантигоритовый серпентинит – tremolитит – нефрит – tremolитит – кварц-диопсид-клиноцизитовый родингит – цоизит-амфиболовая порода. Температура меняется в интервале 300–450 °C, давление 2000–3000 бар. Эти данные в сочетании с химическим и изотопным составом позволяют построить модель, адекватно описывающую особенности физико-химических процессов образования как апокарбонатных, так и апогипербазитовых нефритов. Следовательно, единообразие минералогических типов нефритов различного генезиса определяется составом гидротермального раствора и Р–Т условиями процесса.

Ключевые слова:

Нефрит, геохимия, изотопы, физико-химические условия образования, Восточная Сибирь.

Введение

Геологические, петрографические, петрохимические и археологические [1–4] исследования апогипербазитовых и апокарбонатных метасоматитов, включающих жадеиты и нефриты, позволили разработать общую теорию их генезиса и на её основе построить геолого-геохимические модели образования нефрита [5]. Однако источник флюида, как и основные термодинамические и кинетические параметры

нефритообразования (температура, давление, соотношение флюид/порода, относительное время процесса), не был однозначно установлен.

Рассматривались равновесные термодинамические модели метасоматических процессов без привлечения кинетических и динамических параметров [6]. Исследовалось взаимодействие гипотетического флюида с исходной породой. Воздействие контактирующих подстилающей и перекрывающей пород не учитывалось.

лось. Это не позволило точно реконструировать физико-химические условия формирования существующей метасоматической зональности. Полученные результаты были лишь приближением к реальным процессам минералообразования. Конструктивного решения задачи расчета минеральных парагенезисов совокупности взаимодействующих систем ни в отечественной, ни в зарубежной практике получено не было. Основными проблемами построения современных физико-химических моделей являются: недостаток исходных данных по термодинамическим свойствам минералов, компонентов гидротермальных растворов, газов, а также отсутствие кинетической постановки, отражающей специфику метасоматических процессов. Под кинетической постановкой понимается не только масса и объемы взаимодействующих пород, но время и режим воздействия флюида на породы. Эти наиболее важные параметры метасоматоза, как и источник флюида, в моделях не учитывались.

В данной статье обозначим факторы, которые позволяют в конструкции физико-химической модели описать термодинамические особенности минеральных систем, существующих в условиях метастабильного равновесия. Для этого необходимо решить следующие задачи: определить минеральные составы взаимодействующих пород, учитывающие элементы-примеси, компонентный состав гидротермального раствора и газовой фазы; установить размеры и массы взаимодействующих тел и режим обмена веществом между ними; определить интервалы температур, давлений и времени, за которое возможно формирование полной метасоматической зональности. Только после решения этих задач будет возможна физико-химическая интерпретация основных особенностей процесса образования нефрита, соответствующая термодинамическим параметрам, что гарантирует сходимость численных решений с экспериментальными и природными наблюдениями.

Химический состав пород, используемый в расчетах, определялся фотометрическим, атомно-абсорбционным, потенциометрическим и пламенно-фотометрическим методами, содержание микроэлементов – методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой. Изотопные составы кислорода и углерода проанализированы методом лазерного фторирования, а углерод и кислород в карбонатах – по методике разложения ортофосфорной кислотой [1]. Изотопный состав водорода в гидроксилсодержащих минералах определен по методу Vennemann, O'Neil [2].

Поэтому на первом этапе исследования обозначим факторы, позволяющие в конструкции физико-химической модели точно описать термодинамические особенности минеральных систем, существующих в условиях метастабильного равновесия. Во-первых, это минеральные составы взаимодействующих пород, учитывающие элементы-примеси, компонентный состав гидротермального раствора и газовой фазы. Во-вторых, это размеры и масса взаимодействующих тел и режим обмена веществом между ними. В-третьих, это температура, давление и время, необходимое для формирования полной метасомати-

ческой зональности. В результате исследуемые объекты получают физико-химическую интерпретацию, соответствующую термодинамическим параметрам метасоматических процессов.

Подобные принципы позволяют создать термодинамические модели с более сложной микро- и макро-структурой по сравнению с задачами, которые решались в моделировании до сих пор. Возможен расчет равновесного состава систем, включающих твердые фазы, газовые смеси и гидротермальный флюид [7].

Минералогические структурные, химические и физические особенности нефритов

Апосерпентинитовые и апокарбонатные типы нефрита формируются на контакте магнезиально-силикатных (магнезиально-карбонатных) и алюмосиликатных пород, под воздействием гидротермальных растворов, приносящих химические элементы из глубинных очагов или контактирующих пород [8]. Формирование спутано-волокнистой структуры нефрита обусловлено стрессовым давлением [9, 10].

Апогипербазитовые нефриты формировались под воздействием метаморфических растворов, апокарбонатные нефриты – под воздействием флюида, возникающего из метеорных вод, насыщенных углекислотой, образующейся при декарбонатизации доломита [10].

По минеральному парагенезису апокарбонатный нефрит относится к низкотемпературной ($350\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$) фации магнезиальных скарнов [8]. Нефрит образуется в мелких ксенолитах доломитовых мраморов среди гранитов. Зоны тектонических нарушений и трещиноватости являются путями проникновения гидротермально-метасоматических растворов. В результате формируется следующая метасоматическая зональность: доломитовый мрамор – форстерит-кальцит-диопсидовый скарн – нефритсодержащий кальцит – tremolитовый скарн – пироксен – амфибол – клиноцизитовый скарн – амфиболиты.

Разнообразие окраски апокарбонатных нефритов от зеленовато-голубой до желтовато-кофейной, в отличие от апогипербазитовых разностей, имеющих зеленую окраску различной интенсивности, связано с особенностями химического состава. Содержание Fe^{2+} в апокарбонатных нефритах 0,15–1,82 мас. %, в апогипербазитовых разностях – 2,58–4,38 мас. %. Концентрация Cr и Ni в апогипербазитовых нефритах на два порядка выше, чем в апокарбонатных. Другой особенностью апокарбонатных нефритов является высокое содержание фтора (до 1 %).

Минеральные составы апогипербазитового и апокарбонатного нефрита отличаются. Если для апогипербазитовых разностей характерны серпентин, тальк, диопсид, пренит, магнезит, эпидот, цоизит, гранат, tremolit, сфен, магнетит, хромшпинелид, в качестве примеси апатит, хлориты, сульфиды и гидроокислы железа. В апокарбонатных нефритах присутствуют кальцит, доломит, tremolit [кварц, серпентин, диопсид, тальк, реже флюорит].

Прежде чем приступить к созданию полноценной модели образования нефрита, необходимо определить, что известно, а что не известно о его образовании.

Преимущество физико-химического моделирования по сравнению с существующими методами построения Р–Т и Eh–pH диаграмм устойчивости минеральных парагенезисов и водных комплексов или описания геологических структур состоит в более глубоком изучении закономерностей изменения минеральных парагенезисов в зависимости от степени протекания процесса. На каждом шаге фиксируется изменение химического состава новообразованных твердых фаз, концентраций и химических потенциалов. При этом важно, что в численных экспериментах открываются сложные химические взаимоотношения, которые не обнаруживаются при визуальном наблюдении или в экспериментах с элементарными системами.

Кавоктинское месторождение

Кавоктинское месторождение расположено в верховых р. Кавокты. Доминирующее распространение име-

ют в различной степени гранитизированные метапесчаники, кристаллические сланцы, образующие среди гранитоидов различные по размерам ксенолиты. Более широко развиты амфиболовые и пироксен-амфиболовые кристаллические сланцы. Доломитовые мраморы образуют в гнейсах и сланцах небольшие по мощности прерывистые прослои и линзы, резко уступающие по размерам таковым других месторождений. Минеральный состав пород месторождения приведен в табл. 1.

Апокарбонатные месторождения нефрита формируются в зонах развитого кислого магматизма с преобладанием субщелочных калиево-натриевых высокоглиноземистых гранитоидов, контактирующих с ксенолитами доломитовых мраморов, по которым в процессе инфильтрационно-диффузационного кремниевого метасоматоза формируются залежи апокарбонатного нефрита (рис. 1).

Таблица 1. Минеральный состав нефритсодержащих метасоматических колонок Кавоктинского месторождения
Table 1. Mineral composition of jade metasomatic columns of Kovotinskoe deposites

Апокарбонатные нефриты на контакте доломитового мрамора с гранитом Apocarbonate jade at the contact of dolomite marble with granite	Гранитоиды Granitoids	Кварц/Quartz	SiO ₂
		Биотит/Biotite	KMg ₃ Fe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ OH ₂ F ₂
		Полевой шпат Feldspar	Микроклин Microcline Анделезин Andesine
		Роговая обманка Hornblende	Ca ₂ Mg ₅ Fe ₅ Al ₅ Al ₈ Si ₈ O ₂₂ OH ₂
		Апатит/Apatite	Ca ₅ PO ₁₂ FOHCl
	Мрамор Marble	Сфен/Sphen	CaTiSiO ₅ ,
		Кальцит/Calcite	CaCO ₃
		Доломит/Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂
		Форстерит/Forsterite	Mg ₂ SiO ₄
	Форстерит-кальцит-диопсидовый скарн Forsterite-calcite-diopside skarn	Апатит/Apatite	Ca ₅ PO ₁₂ FOHCl
		Форстерит/Forsterite	Mg ₂ SiO ₄
		Кальцит/Calcite	CaCO ₃
		Диопсид/Diopside	CaMgSi ₂ O ₆
		Тремолит/Tremolite	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ OH ₂
	Нефрит Nephritis	Доломит/Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂
		Кальцит/Calcite	CaCO ₃
		Тремолит/Tremolite	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂
	Тремолит Tremolite	Кварц/Quartz	SiO ₂
		Тремолит/Tremolite	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ OH ₂
		Тальк/Talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ OH ₂

Фактором, предопределяющим процесс апокарбонатного нефритообразования, является существенно доломитовый состав исходных пород [11]. Доломитовые мраморы имеют средне-крупнозернистую структуру и массивную текстуру. Их минеральный состав представлен доломитом (80–90 %), кальцитом (0–10 %), форстеритом (0–20 %). Между доломитовыми мраморами и гнейсами встречаются удлиненные, согласно общему простирианию, прослои и линзы кварц-полевошпат-амфиболовых кристаллических сланцев.

Процессы метасоматического преобразования пород, связанные с постмагматическим этапом становления гранитоидов проявлены локально в зонах определяющих тектонических нарушений либо приурочены к тектонически осложненным kontaktам пород [12]. Интенсивно они проявились в замке антиклинальной складки, где на контакте доломитовых мраморов с алюмосиликатными породами происходило образование нефритсодержащих скарнов.

В зависимости от литологических закономерностей пространственного размещения скарнов выделяются следующие типы залежей: 1) приуроченные к контакту доломитовых мраморов и гранитов; 2) приуроченные к контакту доломитовых мраморов и полевошпат-кварц-амфиболовых кристаллических сланцев; 3) залегающие в теле мраморов вне видимой связи с алюмосиликатными породами.

Состав аподоломитовых скарнов и характер распространения в них обособлений тонковолокнистого tremolita, представляющего собой нефрит, во всех типах залежей сходен, однако их мощности в каждом из трех случаев различны. Наиболее значительных размеров (до 2–2,5, реже до 3 м) достигает экзоскарновые зоны второго и третьего типов залежей. Наименьшие значения (0,5–1 м) характерны для метасоматитов гранитных kontaktов. [13]. Минеральный состав экзоскарновых зон представлен кальцит-тремолитовой породой с варьирующим соотношением минералов.

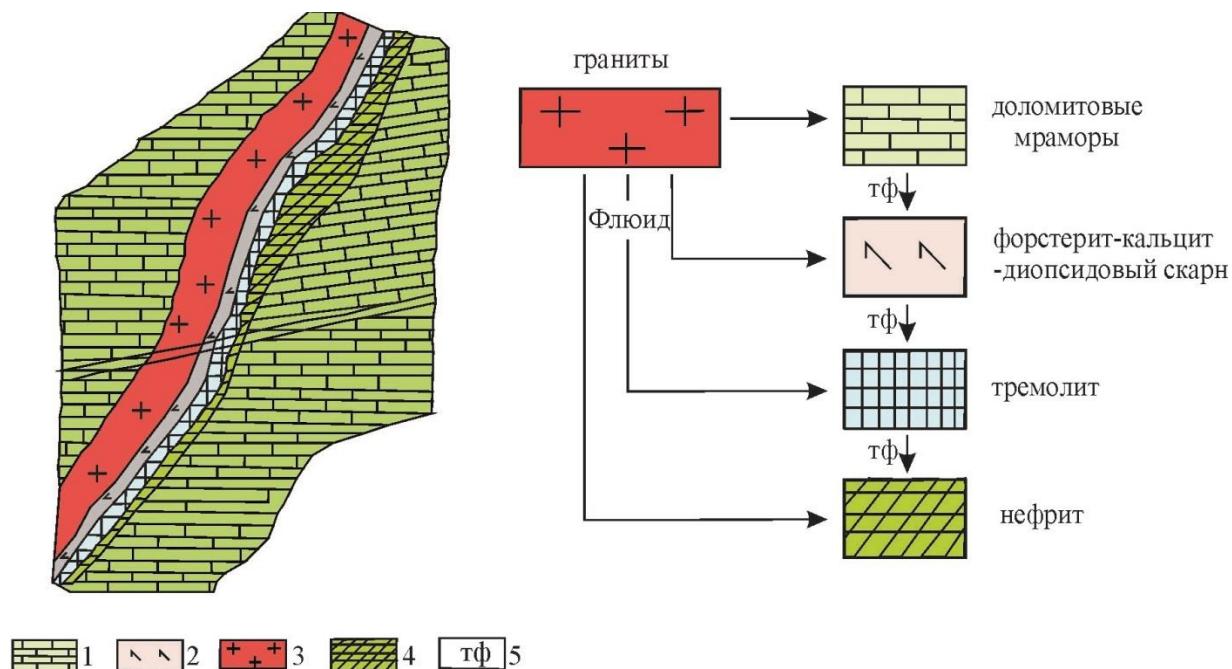


Рис. 1. Схема нефритовой жилы на контакте доломитовых мраморов с метаморфизованными гранитами и блок-схема последовательных стадий образования нефрита [11]: 1 – доломитовые мраморы; 2 – скарны; 3 – граниты; 4 – нефриты; 5 – твердые фазы

Fig. 1. Scheme of the jade vein on contact of dolomite marbles with metamorphized granites and flowchart of linear stages of jade formation [11]: 1 – dolomite marbles; 2 – scarns; 3 – granites; 4 – jades; 5 – solids

Гидротермально-метасоматическая деятельность на контактах доломитовых мраморов с алюмоシリкатными породами, главным образом с амфиболитами, и привела к возникновению нефритсодержащих скарновых залежей. Единообразная зональность скарновых тел иногда нарушается наличием реликтовых участков, сложенных метасоматически измененными габброидами [14].

Таким образом, установлены основные особенности процессов формирования месторождений апокарбонатного нефрита. Преобладающий генетический тип гранитоидов – интрузивно-анатектические субщелочные калиево-натриевые высокоглиноземистые граниты [14]. Обязательно существование в гранитах мелких ксенолитов карбонатных пород, по составу отвечающих доломитам. В зонах контактов гранитов и доломитов в результате процессов среднетемпературного магнезиального скарнирования формируется метасоматическая колонка следующего строения: биотитовый гранит – околоскарновый граносиенит – пироксен-амфибол клиноцизитовый метасоматит – нефритсодержащий аподоломитовый скарн, содержащий форстерит – доломитовый мрамор. Иногда на месте гранитов могут существовать различные по составу алюмоシリкатные породы. В этих случаях в составе скарнов преобладают эпидот и хлорит. Нефритсодержащие аподоломитовые скарны представляют собой жилообразные залежи [15], которые образуются под воздействием гидротермальных растворов, вызывающих tremolitization of dolomite, formation of forsterite-calcite-diopside scarn, and subsequently formation of nephrite and quartzification, leading to the formation of monomineralic quartz veins.

Оспинское месторождение

Нефритовая жила Оспинского месторождения расположена на контакте родингитов и микроантитигитовых серпентинитов. Дальний от нефритовой жилья эндоконтакт родингита (табл. 2) сложен диопсидом и tremolитом, секущимися тонкими прожилками кварца и карбоната. Минеральный состав родингита по мере приближения к жиле изменяется от диопсид-клиноцизитового с прожилками полевого шпата до диопсид-клиноцизитового родингита с прожилками кварца. Содержание титана, алюминия, магния возрастает, а кальция – уменьшается. Под родингитом обычно подразумевается ассоциация диопсида, граната, везувиана, волластонита, альбита и развитых по нему хлорита, кальцита и пренита [16]. Состав tremolititov, отделяющих нефрит от серпентинитов, зависит от их местоположения. Вблизи контакта они содержат большие количества кальция, титана, алюминия, и меньшие магния.

Зоной апосерпентинитовых месторождений нефрита являются контакты тектонически ослабленных участков серпентинизированных гипербазитов хризотил-лизаидитового состава с метаморфизованными телами основных или кислых пород, где в результате инфильтрационно-диффузного кальциевого метасоматоза образуются нефритовые жилы с повышенными концентрациями стронция, бария, цинка и титана – элементов, нехарактерных для гипербазитов.

Главными особенностями Восточно-Саянского нефритоносного района является то, что месторождения апосерпентинитового нефрита формируются в гипербазитовых массивах дунит-гарцбургитовой формации [17]. Нефритовые жилы на месторождении

ях залегают в пределах зон, сложенных катализированными хризотилсодержащими серпентинитами на контакте с родингитизированными базитами и тремолитизированными плагиогранитами. Метасоматическая зональность выглядит следующим образом: микроантогоритовый серпентинит – тремолитит – нефрит – тремолитит – кварц-диопсид-клиноцизитовый родингит – цоизит-амфиболовая порода (рис. 2). Присутствие

хлорита, гроссуляра, везувиана, кальцита в алюмосиликатных метасоматитах указывает на развитие процессов диафтореза, в результате которого спутанноволокнистый тремолит нефрита замещается агрегатом призматического тремолита, тальком и хлоритом. Следовательно, если метасоматический процесс не закончился, то нефритовые жилы элиминируются.

Таблица 2. Минеральный состав нефритсодержащих метасоматических колонок Оспинского месторождения
Table 2. Mineral composition of jade metasomatic columns of Ospinskoe deposit

Порода/Rock	Минеральные ассоциации/Mineral associations	
Серпентинит Serpentinite	Антогорит/Antigorite	$Mg_3Si_4O_{10}OH_8$
	Хромит/Lame	$FeCr_2O_4$
	Тальк/Talc	$Mg_3Si_4O_{10}OH_2$
Родингит (start) Rodingite	Диопсид/Diopside	$CaMgSi_2O_6$
	Тремолит/Tremolite	$Ca_2Mg_3Si_8O_{22}OH_2$
	Цоизит/Zoisite	$Ca_2Al_3Si_3O_{12}OH$
	Эпидот/Epidote	$Ca_2FeAl_2Si_3O_{12}OH$
	Магнетит/Magnetite	Fe_3O_4
Нефрит Nephritis	Тремолит/Tremolite	$Ca_2Mg_3Si_8O_{22}OH_2$
	Магнетит/Magnetite	Fe_3O_4
Родингит (finish) Rodingite	Кварц/Quartz	SiO_2
	Тремолит/Tremolite	$Ca_2Mg_3Si_8O_{22}OH_2$
	Цоизит/Zoisite	$Ca_2Al_3Si_3O_{12}OH$
	Эпидот/Epidote	$Ca_2FeAl_2Si_3O_{12}OH$
	Актинолит/Actinolite	$Ca_2Mg_5Fe_5OH_2$
Серицит-кварц-карбонатный сланец Sericite-Quartz-Carbonate Slate	Кварц/Quartz	SiO_2
	Биотит/Biotite	$KMg_3Fe_3AlSi_3O_{10}OH_2F_2$
	Серицит/Sericit	$KAl_3Si_3O_{10}OH_2$
	Хлорит/Chlorite	$Mg_3Fe_4Al_4Si_4O_{10}OH_8$
	Цоизит/Zoisite	$Ca_2Al_3Si_3O_{12}OH$
	Актинолит/Actinolite	$Ca_2Mg_3Fe_5OH_2$
	Магнетит/Magnetite	Fe_3O_4
	Сфен/Sphen	$CaTiSiO_5$
Полевой шпат/Feldspar	Микроклин Microcline	$KAlSi_3O_8$
	Андрезин Andesine	$NaCaSiAl_4O_8$

Контакты апосерпентинитовых нефритовых жил с родингитами фиксируют существовавшую ранее границу серпентинитов с алюмосиликатными породами. Тремолит, присутствовавший в родингитах, не образует харак-

терной для нефритов спутанно-волокнистой структуры. Это продукты Fe-Mg-Ca метасоматоза, поэтому новообразованные минералы независимо от состава замещаемой породы имеют алюмо-кальциево-силикатный состав.

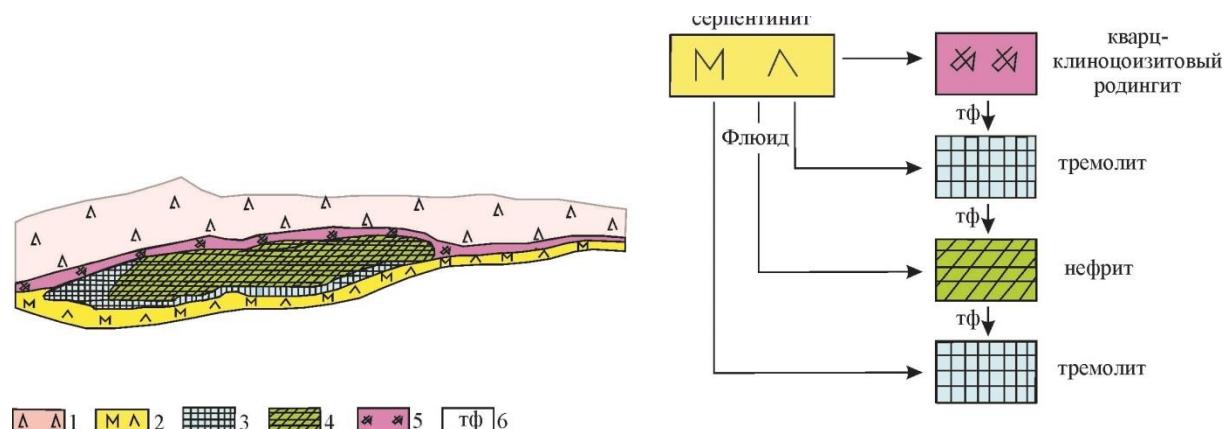


Рис. 2. Схема нефритовой жилы на контакте апогипербазитовых родингитов с серпентинитами и блок-схема последовательных стадий образования нефрита [5]: 1 – гранитизированное габброД; 2 – серпентиниты; 3 – тремолит; 4 – нефриты; 5 – кварц-клиноцизит-диопсидовые родингиты; 6 – твердые фазы

Fig. 2. Scheme of the jade vein on contact of apohyperbasite rodingites with serpentinites and flowchart of linear stages of jade formation [5]: 1 – granite gabbro; 2 – serpentines; 3 – tremolite; 4 – jades; 5 – quartz-clinozoisite-diopside rodingites; 6 – solids

Генетические проблемы нефритообразования

В глобальных процессах гидратации и метасоматоза гипербазитов нефритообразование занимает определенное место. Тела нефритов приурочены к массивам гипербазитов с магнезиальным составом. Метасоматическая зональность может быть нескольких типов. Общим для всех типов зональности вне зависимости от состава алюмосиликатных пород является наличие серпентинита и оталькование пород. Состав алюмосиликатных метасоматитов зависит от состава исходной породы, но парагенезисы тыловых зон всегда включают диопсид и цоизит. Единообразие зональности метасоматитов обусловлено воздействием флюидов близкого состава [18].

Нефритовые парагенезисы формируются в Р–Т условиях зеленосланцевой фации метаморфизма. О восстановленном характере флюидного режима свидетельствует преобладание в нефритах закисного железа, сульфидов никеля и графита. В анионной части флюидов предполагается присутствие хлора, фиксируемое в составе апосерпентинитовых нефритов, и фтора в случае апокарбонатных нефритов.

Нефрит – это типичная контактовая порода, формирующаяся в результате метасоматического замещения серпентинитов или других ультраосновных пород [1]. Термальные растворы, проникавшие в зону контакта, серпентинизировали исходные породы и образовывали нефритовые жилы.

В процессе замещения серпентинита нефритовым агрегатом сохраняется рисунок вкрапленности хромшпинелида и тонковолокнистого трёмолита по карбонату. Амфибол-цоизитовые породы преобразуются в родингиты, сложенные кварцем, клиноцоизитом и диопсидом. С термальными растворами в серпентиниты привносится кальций и кремний, магний выносится, а алюминий и железо инертны. В процессах образования апокарбонатных нефритов мрамора за счет поступления кремния, алюминия, калия, и магния, а также удаления CO_2 и кальция серпентинизируются.

Призматические трёмолиты замещают нефрит в условиях длительного воздействия гидротерм, приводящего к перекристаллизации волокон в призмы при тех же химических составах флюидов, но иных Р–Т условиях. Появление хлорита в нефритах служит индикатором ухудшения качества нефрита [19].

Физико-химические модели нефритообразования

Модель всегда отличается от своего реального воплощения. Она задает принципиальные границы процесса, определяет его вектор и те компоненты, существование которых вероятно. На каждой более или менее завершенной стадии вводятся корректирующие поправки. Создать универсальную модель формирования и развития флюидных систем невозможно, но возможно разработать количественные схемы эволюции базовых структурно-динамических типов флюидных и магматических систем с моделями тех процессов, которые управляют растворением, переносом и отложением микро- и макроэлементов. Такой подход позволит выделить стандартную часть, которую

можно рассмотреть с помощью готовых алгоритмов, вычислительных схем и программ, и нестандартную, связанную со спецификой данного геологического объекта, что позволит реконструировать как общий характер, так и особенности эволюции конкретной флюидной системы.

Вместе с качественными геолого-геохимическими построениями и аналитическими данными имитационное моделирование единственно пригодное средство исследования особенностей флюидных систем. Даже в сравнительно простых моделях с участием флюидных растворов приходится значительно увеличивать количество индивидуальных веществ в мультисистеме. Список веществ, потенциально возможных в равновесии, становится более обширным, если одновременно с водным раствором присутствует и газовая смесь. Именно динамическое изменение баланса водный раствор – газовая смесь – один из главных факторов гидротермальных процессов.

На первой стадии формирования модели необходимо подобрать химические элементы, полноценно описывающие состав системы [20]. Исключение того или иного элемента может сократить набор возможных минералов, нарушив последовательность их кристаллизации. Обязательны как макро-, так и микроэлементы, контролирующие физико-химические параметры нефритообразования [21]. Макроэлементы определяют «кислотность–щелочность» флюидов и окислительно–восстановительный потенциал процесса минералообразования и фазовый состав. Микроэлементы влияют на второстепенные свойства минералов – цвет, прозрачность [22]. В определенных Р–Т условиях некоторые из этих элементов могут образовывать собственные фазы, содержания которых меньше, чем 10^{-6} моль. Выбор микроэлементов для каждой геохимической системы производится исходя из роли элементов в изучаемом процессе и наличия термодинамических свойств их соединений.

На основе химического состава различных метасоматических зон [22] установлен набор элементов, достаточный для формирования физико-химических моделей процесса образования нефрита (табл. 5). Это калий и натрий, роль которых в амфиболовообразовании доказана экспериментально; кальций и магний, кремний, алюминий и железо, содержание которых контрастно в метасоматических зонах. Хром и никель определяют хромофорные характеристики. Обнаружение сульфидов никеля предопределило включение серы в физико-химическую модель. Также в нефритах присутствуют титан, фосфор, марганец, наследуемые из замещающих пород. Хлор, фтор, углерод, кислород, водород включены как значимые компоненты нефритообразующих флюидов.

Выбор возможных водных, газообразных соединений и твердых фаз определяется списком химических элементов, включенных в модель. В растворах должны присутствовать простые ионы, окислы, гидроокислы, карбонаты, хлориды, фториды и сульфиды. Обязательно включение водорастворимых газов и самих газов. Необходимо задать твердые растворы основных минералов, индивидуальных соединений, и

собственных фаз микроэлементов, существование которых возможно в Р–Т условиях метасоматических процессов. Список основных, наиболее вероятных компонентов, включенных в физико-химическую модель, представлен в табл. 5.

Стабильность нефритовых парагенезисов в условиях зеленокаменной фации метаморфизма указывает на то, что моделирование следует проводить в границах 2–3 кбар. Эксперименты по синтезу tremolite– asbestos проводились при температурах в 400–500 °C. Следовательно, оптимальный температурный интервал моделирования 300–450 °C. Особенности химического и редкоэлементного состава вмещающих нефритовые жилы породы изученной области подробно рассмотрены в публикациях М.С. Холькина [23]. Их средние химические составы приведены в табл. 3, 4.

Таблица 3. Химический состав метасоматитов жилы 6 Остинского месторождения (вес. %)

Table 3. Chemical composition of metasomatites of vein 6 of Ospinskoe deposit (wt. %)

Оксиды Oxides	Микроантити- ритовый серпентинит Mikroantigorite serpentinit	Тремолит Tremolite	Нефрит Nephritis	Тремолит Tremolite	Кварц- клиноцинзито- вый родонит Quartz- clinozoisite- rodonite
SiO ₂	42,42	56,65	55,72	54,91	51,12
TiO ₂	0,04			0,02	0,51
Al ₂ O ₃	0,81	0,27	1,44	1,97	6,10
Fe ₂ O ₃	2,77	1,20	1,18	1,15	1,90
FeO	3,95	1,98	2,33	2,87	2,87
MnO	0,13	0,09	0,10	0,08	0,15
CaO	0,56	11,76	12,18	11,76	19,60
MgO	36,59	24,90	24,19	22,88	15,42
K ₂ O	0,01	0,01	0,03	0,06	0,06
Na ₂ O	0,001	0,001	0,04	0,04	0,17
P ₂ O ₅	–	–	–	–	0,34

Таблица 4. Химический состав пород Кавоктинского месторождения, (вес. %)

Table 4. Chemical composition of rocks of Kavoktinskoe deposit (wt. %)

Компонент Сопротивление	Граниты Granites	Диориты Diorites	Гранитизированное габбро Granitized gabbro	Стекантированное габбро Scanned gabbro	Доломитовый мрамор Dolomite marble	Серпентин-кальцит- тремолитовый скарн Serpentine-calcite- tremolite scarn	Нефрит Nephritis
SiO ₂	71,65	62,8	48,50	43,4	2,50	52,3	54,8
TiO ₂	0,37	0,69	1,7	0,79	0,13	0,05	0,05
Al ₂ O ₃	13,37	16,52	16,06	15,84	1,01	3,03	2,76
Fe ₂ O ₃	0,61	1,23	4,41	5,72	0,02	0,95	0,77
FeO	2,20	2,9	6,77	4,10	0,11	0,35	0,75
MnO	0,04	0,04	0,14	0,16		0,14	0,1
CaO	2,73	3,0	8,86	16,03	29,79	18,82	11,89
MgO	1,33	1,72	6,17	8,15	20,53	19,59	23,42
K ₂ O	2,54	2,7	1,9	0,35	0,02	0,23	0,1
Na ₂ O	3,05	3,6	2,04	1,7	0,05	0,17	0,14
P ₂ O ₅	0,06	0,24	0,57	0,84	0,01	0,17	0,06
F	–	–	0,25	–	–	–	–

Таким образом, выполнен важный этап подготовки физико-химической модели. Подобраны химические и минеральные составы нефритовой жилы на контакте апогипербазитовых родингитов с серпентинитами и нефритовой жилы на контакте доломитовых мраморов с метаморфизованными гранитами. Определены температуры и давления процесса, известен источник водного флюида и состав растворенных газов. Разработана рабочая блок-схема процесса и по ней подготовлена многорезервуарная физико-химическая модель.

В отличии от предшествующих работ впервые будут определены составы флюидов и интенсивность метасоматического процесса, то есть дана количественная оценка массопереноса. Это позволит численно оценить влияние летучих компонентов на метасоматическую зональность. Также будут определены масштабы изменения Eh и pH растворов на завершающих стадиях метасоматического процесса [24]. Подготовленные физико-химические модели процесса нефритообразования будут надежно подтверждены полевыми исследованиями.

Таблица 5. Основные компоненты физико-химической модели

Table 5. Major components of the physico-chemical model

Независимые компоненты/Independent components Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Mn, Cl, F, S, C, O, e (электрон/electron)
Компоненты флюида/Fluid components Al(OH) ₂ ⁺ , Al(OH) ₃ ⁰ , Al(OH) ₄ ⁻ , Al ³⁺ , AlSO ₄ ⁺ , F ⁻ , HF ⁰ , CH ₄ ⁰ , CO ⁰ , CO ₂ ⁰ , Cl ⁻ , H ₂ O, N ₂ O, NH ₃ ⁰ , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , O ₂ ⁰ , S ₂ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CO ³⁻ , Fe(OH) ₂ ⁺ , Fe(OH) ₃ ⁰ , Fe(OH) ³⁻ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , FeCl ⁺ , FeCl ₂ ⁰ , FeCl ²⁺ , FeHS ⁺ , FeSO ₄ ⁰ , FeSO ₄ ⁺ , Ca(CO ₃) ²⁻ , Ca(OH) ₂ ⁰ , Ca ²⁺ , CaCO ₃ ⁰ , CaCl ₂ ⁰ , CaOH ⁺ , CaSO ₄ ⁰ , H ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ ⁰ , HS ⁻ , HSO ⁴⁻ , H ₂ SiO ₄ ⁺ , H ₃ SiO ³⁺ , H ₃ SiO ⁴⁻ , HCO ³⁻ , HCl ⁰ , HNO ₃ ⁰ , H ₂ CO ₃ ⁰ , K ⁺ , K ₂ CO ₃ ⁰ , K ₂ SO ₄ ⁰ , KCO ³⁻ , KCl ⁰ , KOH ⁰ , KSO ⁴⁻ , Mg(OH) ₂ ⁰ , Mg ²⁺ , MgCO ₃ ⁰ , MgCl ₂ ⁰ , MgOH ⁺ , MgSO ₄ ⁰ , Mn ²⁺ , MnOH ⁺ , Na ⁺ , Na ₂ CO ₃ ⁰ , Na ₂ SO ₄ ⁰ , NaCO ³⁻ , NaCl ⁰ , NaSO ₄ ⁻ , OH ⁻ , H ⁺ , H ₂ O
Газы/Gases Cl ₂ , F, HCl, H ₂ , H ₂ S, H ₃ N, NO, NO ₂ , N ₂ , N ₂ O, O ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈
Твердые фазы/Solid phases Кварц, биотит, магнетит, сфен, тремолит, антигорит, тальк, хромшпинелид, цоизит, хлорит, микроклин, санидин, лейкоксен, кальцит, доломит, форстерит, роговая обманка, андезин, олигоклаз, апатит, ортоклаз, адular, анонит, альбит, серпентин, нефрит, диопсид, актинолит, серицит. Quartz, biotite, magnetite, sphene, tremolite, antigorite, talc, chrome spinelide, zoisite, chlorite, microcline, sanidin, leucoxene, calcite, dolomite hornblende, andesine, oligoclase, apatite, orthoclase, adular, anorthite, albite, serpentine, nephrite, diopside, actinolite, sericite

Заключение

Подготовлены исходные данные для двух физико-химических моделей образования нефрита – апокарбонатного и апогипербазитового. Определены вероятные минеральные парагенезисы в метасоматических зональностях и особенности компонентного состава гидротермальных растворов для этих типов месторождений. Физико-химическое моделирование позволит точно определить соотношение масс взаимодействующих пород, необходимое количество флюида и относительное время его взаимодействия,

предсказать, что произойдет с нефритовой жилой, если метасоматоз будут растянуть во времени. Следовательно, по известной метасоматической зональности можно будет реконструировать относительный возраст месторождения, массы перемещенных веществ и установить роль глубинных (эндогенных) источников летучих компонентов, а также определить, почему, несмотря на широкую распространенность и протяженность контактов гипербазитов и габбро, гранитов и доломитов, месторождения нефритов относительно редки, малоразмерны и уникальны по химическому составу.

Одной из причин образования нефритсодержащих тел является строго определенное соотношение масс взаимодействующих пород и то обстоятельство, что источник тепла может не являться источником флюида. Общее количество флюида, которое может пройти через зону контакта, позволяет определить относительное время метасоматического процесса. Главным

фактором, контролирующим образование спутанноволокнистой структуры tremolites, является шоковое увеличение давления в скарнах за счет серпентинизации. Вероятно, поэтому в родигитах, где температура ниже, а давление не испытывает резких изменений, tremolite не образует характерной для нефритов спутанноволокнистой структуры. Это предположение будет проверено моделированием процесса формирования нефритсодержащих скарнов с ограничением на объем. Согласно представлениям И.К. Карпова, разработчика программного комплекса «Селектор»: «Особое внимание следует уделять проблеме достоверности эмпирических обобщений, которые будут приняты в качестве физико-химических законов эволюции метасоматитов, поскольку возможности построения концептуальных теорий их формирования ограничены точностью геолого-геохимической информации» [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нефриты Восточной Сибири: геохимические особенности и проблемы генезиса / М.В. Бурцева, Г.С. Рипп, В.Ф. Посохов, А.Е. Мурзинцева // Геология и геофизика. 2015. – Т. 56. – № 3. – С. 516–527.
2. Vennemann T.W., O'Neil J.R. A simple and inexpensive method of hydro-gen isotope and water analyses of minerals and rocks based on zinc reagent // Chemical Geology. – 1993. – V. 103. – P. 227–234.
3. Источники флюидов, формировавших апогипербазитовые метасоматиты западного Забайкалья / М.В. Рампилова, Г.С. Рипп, Б.Б. Дамдинов, М.О. Рампилов, В.Ф. Посохов // Геология, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых. – 2017. – Т. 40. – № 2. – С. 23–35.
4. Halperin C.T., Hruby Z.X., Mongelluzzo R. The weight of ritual: classic Maya jade head pendants in the round // Antiquity. – 2018. – V. 92. – P. 758–771.
5. Сутурин А.Н., Замалетдинов Р.С., Секерина Н.В. Месторождения нефрита. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2015. – 377 с.
6. Медведев В.Я., Иванова Л.А. Флюидный режим нефритообразования. – Новосибирск: Изд-во Наука, Сиб. отд-ние, 1989. – 129 с.
7. Карпов И.К., Чудненко К.В., Сутурин А.Н. Мегасистема контактно-инфилтратационного метасоматоза и ее расчет на ЭВМ // Геология и геофизика. – 1987. – № 11. – С. 57–64.
8. Гомбоев Д.М., Андросов П.В., Кислов Е.В. Кавоктинское месторождение светлоокрашенного нефрита: условия залегания и особенности вещественного состава // Разведка и охрана недр. – 2017. – № 9. – С. 44–50.
9. Composition and distinction of white nephrite from Asian deposits / L. Xiaoxiao, S. Esther, W. Ruihua, W. Shiqi, G. Jürgen // Journal of Mineralogy and Geochemistry. – 2013. – V. 190. – P. 49–65.
10. A method of determining heated ancient nephrite jades in China / Y. Bao, C. Zhao, Y. Li, X. Yun // Scientific reports. – 2018. – P. 1–11.
11. Секерина Н.В. Условия локализации месторождений апокарбонатного нефрита средне-Витимской горной страны // Геология и геофизика. – 1988. – № 11. – С. 106–111.
12. Kochnev A.P., Krasnov D.A. Factors of nephrite formation of Golubinsky-Ollaminskoye field (Republic of Buryatia) // Известия Сибирского отделения секции наук о Земле Российской академии естественных наук. Геология, разведка и разработка месторождений полезных ископаемых. – 2017. – Т. 40. – № 1. – С. 52–65.
13. Kochnev A.P., Krasnov D.A., Ivanova P.N. Опыт многофакторного локального прогнозирования на примере голубинско-олламинского нефритоносного поля (республика Бурятия) // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАН.
14. Glow discharge mass spectrometry studies on nephrite minerals formed by different metallogenic mechanisms and geological environments / B. Siqin, R. Qian, S.J. Zhuo, F.X. Gan, M. Dong, Y.F. Hua // International Journal of Mass Spectrometry. – 2012. – V. 309. – P. 206–211.
15. Секерин А.П. О роли разрывных нарушений в формировании нефритовых месторождений Средне-Витимской горной страны // Разломы и эндогенное оруденение Байкало-Амурского региона. – М.: Изд-во «Наука», 1982. – С. 116–121.
16. Коржинский А.Ф. Скарновые образования в Оспинско-Китайском гипербазитовом массиве в Восточном Саяне // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1958. – Т. 87. – № 3. – С. 327–347.
17. Колесник Ю.Н. Нефриты Сибири. – Новосибирск: Изд-во «Наука», Сиб. отд-ние, 1965. – 150 с.
18. Kovacevich B., Callaghan M.G. Fifty shades of green: interpreting Maya jade production, circulation, consumption, and value // Ancient Mesoamerica. – 2018. – V. 30. – P. 457–472.
19. Сутурин А.Н., Замалетдинов Р.С., Гаврилова В.П. Геохимические и геофизические методы поисков месторождений нефрита // Геохимические поиски самоцветов. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1990. – С. 45–76.
20. Сутурин А.Н. Методические вопросы моделирования метасоматических процессов (на примере нефритообразования) // Физико-химические модели в геохимии. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1988. – С. 4–37.
21. Formation of Au-bearing antigorite serpentinites and magnetite ores at the massif of ophiolite ultramafic rocks: thermodynamic modeling / V. Murzin, K. Chudnenko, G. Palyanova, D. Varlamov // Minerals. – 2019. – V. 9. – P. 758–782.
22. Physicochemical models of formation of gold-silver ore mineralization at the Rogovik deposit (Northeastern Russia) / T.V. Zhuravkova, G.A. Palyanova, K.V. Chudnenko, R.G. Kravtsova, I.R. Prokopyev, A.S. Makshakov, A.S. Borisenko // Ore Geology Reviews. – 2017. – V. 91. – P. 1–20.
23. Холькин М.С. Особенности состава и генезиса нефритов Саяно-Байкальской горной области // Проблемы геологии и освоения недр: Труды IX Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2005. – С. 16–18.
24. Harlow G.E., Sisson V.B., Sorensen S.S. Jadeite from Guatemala: new observations and distinctions among multiple occurrences // Geologica Acta. – 2011. – V. 9. – P. 363–387.

Поступила: 19.06.2020 г.

Информация об авторах

Филиппова А.А., аспирант, инженер-исследователь Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Мехонюшин А.С., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова; профессор Иркутского национального исследовательского технического университета.

Бычинский В.А., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова.

Чудненко К.В., доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова.

UDC 553.8 550.42

PHYSICO-CHEMICAL FEATURES OF FLUIDES, WHICH FORMED APOHYPERBASITE, AND APOCARBONATE JADES

Anastasia A. Filippova¹,
a.filippova@igc.irk.ru

Alexey S. Mekhonoshin^{1,2},
mekhonos@igc.irk.ru

Valery A. Bychinsky¹,
val@igc.irk.ru

Konstantin V. Chudnenko¹,
chud@igc.irk.ru

¹ A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS,
1A, Favorsky street, P.O. box 9, Irkutsk, 664033, Russia.

² Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov street, Irkutsk, 664074, Russia.

The relevance. The deposits of two formation types (apohyperbasite and apocarbonate) were discovered in the jade province of Siberia, the largest in Russia. Their bodies are usually formed on the contact of serpentinized rocks and dolomite marbles with the aluminosilicate rocks. It is necessary to identify the genetic differences in jade of various formation accessories that allows making a conclusion on the sources of the fluid phase and answering the actual question about the oxygen source in the minerals forming the jade.

The main aim of the research is to justify the physicochemical conditions of jade formation with the help of a critical summary of the world's material on the geochemistry and petrology of jade.

Objects: Kavoktinskoe deposit of apocarbonate jade and Osipinskoе deposite of apohyperbasite jade.

Methods. Chemical composition of the rocks was determined by photometric, atomic absorption, potentiometric and flame photometric methods. Trace element analysis was done by inductively coupled plasma mass spectrometry. The isotopic compositions of oxygen and carbon were analyzed by laser fluorination, and carbon and oxygen in carbonates – by the method of decomposition with orthophosphate acid. The isotopic composition of hydrogen in hydroxyl-containing minerals was determined by the method of Vennemann, O'Neil.

Results. It was found that apogiperbasitic jades were formed under the influence of magmatic and metamorphic fluids released during the deserpentization of rocks; and in apocarbonate jade occurrences, the fluid is meteoric water saturated with carbon dioxide formed during decarbonization of dolomite. The order of formation of mineral paragenesis during the expansion of metasomatic zonation on the contact of rocks of various compositions was considered. It was shown that the uniformity of the mineralogical types of jade of a various genesis depends on composition of the hydrothermal solution, and P-T conditions of the process. Apocarbonate jade belongs to the low-temperature facies of magnesian skarns by the mineral paragenesis. As a result, the following metasomatic zoning is formed: dolomite marble – calcite marble with jade – tremolite skarn – pyroxene – amphibole – clinopyroxene skarn – amphibolites. The deposits of apohyperbasite jade have the different metasomatic zonality: microantigorite serpentine – tremolite – jade – tremolite – quartz-diopside-clinopyroxene rhodolite – cyosite-amphibole rock. The temperature varies in the range of 300–450 °C, the pressure is 2000–3000 bar. These data allow us to create a model that properly describes the characteristics of the physicochemical processes of both apocarbonate and apogiperbasitic jade formation.

Key words:

Jade, geochemistry, isotopes, physicochemical forming conditions, Eastern Siberia.

REFERENCES

- Burtseva M.V., Ripp G.S., Posokhov V.F., Murzintseva A.E. Jades of Eastern Siberia: geochemical features and problems of the genesis. *Geology and geophysics*, 2015, vol. 56, no. 3. pp. 516–527. In Rus.
- Vennemann T.W., O'Neil J.R. A simple and inexpensive method of hydro-gen isotope and water analyses of minerals and rocks based on zinc reagent. *Chemical Geology*, 1993, vol. 103, pp. 227–234.
- Rampilova M.V., Ripp G.S., Damdinov B.B., Rampilov M.O., Posokhov V.F. Sources of fluids forming apogiperbasitic metasomatites of western Transbaikalia. *Geology, prospecting and exploration of mineral deposits*, 2017, vol. 40, no. 2, pp. 23–35. In Rus.
- Halperin C.T., Hruby Z.X., Mongelluzzo R. The weight of ritual: classic Maya jade head pendants in the round. *Antiquity*, 2018, vol. 92, pp. 758–771.
- Suturin A.N., Zamaletdinov R.S., Sekerina N.V. *Mestorozhdeniya nefrita* [Jade deposits]. Irkutsk, ISU Publ., 2015. 377 p.
- Medvedev V.Ya., Ivanova L.A. *Fluidnye rezhimy nefritoobrazovaniya* [Fluids of oil formation]. Novosibirsk, Nauka publ., Sib. Department, 1989. 129 p.
- Karpov I.K., Chudnenko K.V., Suturin A.N. The megasystem of contact-infiltration metasomatism and its computer calculation. *Geology and Geophysics*, 1987, no. 11, pp. 57–64. In Rus.
- Gomboev D.M., Androsov P.V., Kislov E.V. Kavokta deposit of light-colored jade occurrence and characteristics of the composition. *Exploration and protection of subsurface resources*, 2017, vol. 9, pp. 44–50. In Rus.
- Xiaoxiao L., Esther S., Ruihua W., Shiqi W., Jürgen G. Composition and distinction of white nephrite from Asian deposits. *Journal of Mineralogy and Geochemistry*, 2013, vol. 190, pp. 49–65.
- Bao Y., Zhao C., Li Y., Yun X. A method of determining heated ancient nephrite jades in China. *Scientific reports*, 2018, pp. 1–11.
- Sekerina N.V. Localization conditions for apocarbonate jade deposits of Mid-Vitim Highlands. *Geology and geophysics*, 1988, no. 11, pp. 106–111. In Rus.

12. Kochnev A.P., Krasnov D.A. Factors of nephritic Golyubinsky-Ollaminskogo nephritic field (Republic of Buryatia). *Bulletin of the Siberian Branch of the Earth Sciences Section of the Russian Academy of Natural Sciences. Geology, exploration and development of mineral deposits*, 2017, vol. 40, no. 1, pp. 52–65. In Rus.
13. Kochnev A.P., Krasnov D.A., Ivanova R.N. An experience of multifactor local prognosis on the example of the Golyubinsky-Allaminsky nephritic field (Republic of Buryatia). *Bulletin of the Siberian Branch of the Section of Earth Sciences of Russian Academy of Natural Sciences. Geology, exploration and development of mineral deposits*, 2018, vol. 41, no. 4, pp. 50–66. In Rus.
14. Siqin B., Qian R., Zhuo S.J., Gan F.X., Dong M., Hua Y.F. Glow discharge mass spectrometry studies on nephrite minerals formed by different metallogenic mechanisms and geological environments. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2012, vol. 309, pp. 206–211.
15. Sekerin A.P. *Razlomy i endogennoe orudenie Baikalo-Amurskogo regiona* [Faults and endogenous mineralization of Baikal-Amur region]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 121 p.
16. Korzhinsky A.F. Skarnovye obrazovaniya v Ospinskoy-Kitayskom giperbazitovom massive v Vostochnom Sayane [Skarn formations on Ospinsky-Kitaysky hyperbasite massif at Eastern Sayan]. *Zapiski Vsesoyuznogo mineralogicheskogo obshchestva*, 1958, no. 3, pp. 327–347.
17. Kolesnik Yu.N. *Nefrity Sibiri* [Nephrites of Siberia]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1965. 150 p.
18. Kovacevich M.G., Callaghan M.G. Fifty shades of green: interpreting Maya jade production, circulation, consumption, and value. *Ancient Mesoamerica*, 2018, vol. 30, pp. 457–472.
19. Suturin A.N., Zamaletdinov R.S., Gavrilova V.P. Geokhimicheskie i geofizicheskie metody poiskov mestorozhdenii nefrita [Geochemical and geophysical methods of searching for jade deposits]. *Geochimicheskie poiski samotsvetov* [Geochemical searches for gems]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1990. pp. 45–76.
20. Suturin A.N. Metodicheskie voprosy modelirovaniya metasomaticheskikh protsessov (na primere nefritoobrazovaniya) [Methodological issues of modeling metasomatic processes (on the example of oil formation)]. *Fiziko-khimicheskie modeli v geokhimii* [Physicochemical models in geochemistry]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1988. pp 4–37.
21. Murzin V., Chudnenko K., Palyanova G., Varlamov D. Formation of Au-bearing antigorite serpentinites and magnetite ores on the massif of ophiolite ultramafic rocks: thermodynamic modeling. *Minerals*, 2019, vol. 9, pp. 758–782.
22. Zhuravkova T.V., Palyanova G.A., Chudnenko K.V., Kravtsova R.G., Prokopyev I.R., Makshakov A.S., Borisenko A.S. Physicochemical models of formation of gold–silver ore mineralization at Rogovik deposit (Northeastern Russia). *Ore Geology Reviews*, 2017, vol. 91, pp. 1–20.
23. Khoklin M.S. Osobennosti sostava i genezisa nefritov Sayano-Bayalskoy gornoy oblasti [Characteristics of composition and genesis of jade at Sayan-Baikal mountain region]. *Problemy geologii i osvoyeniya nedr. Trudy IX Mezhdunarodnogo simpoziuma imeni akademika M.A. Usova studentov i molodykh uchenykh* [Problems of geology and resources exploration. Proc. of the IX International Academic Symposium after academician M.A. Usov for students and young scientists]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. house, 2005. Pp. 16–18.
24. Harlow G.E., Sisson V.B., Sorensen S.S. Jadeite from Guatemala: new observations and distinctions among multiple occurrences. *Geologica Acta*, 2011, vol. 9, pp. 363–387.

Received: 19 June 2020.

Information about the authors

- Anastasia A. Filippova**, postgraduate student, engineer researcher, A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS.
- Alexey S. Mekhonoshin**, Cand. Sc., senior researcher, A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS; professor, Irkutsk National Research Technical University.
- Valery A. Bychinsky**, Cand. Sc., senior researcher, A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS.
- Konstantine V. Chudnenko**, Dr. Sc., leading researcher, A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS.

УДК 622.276.53.054

ПНЕВМОКОМПЕНСАТОР ДЛЯ ПЛУНЖЕРНОГО НАСОСА С ПОГРУЖНЫМ ЛИНЕЙНЫМ ПРИВОДОМ

Уразаков Камил Рахматуллович¹,
urazakk@mail.ru

Тимашев Эдуард Олегович¹,
timashev@mail.ru

Абдуллин Наиль Ахиярович¹,
1_jane@mail.ru

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Россия, 450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Актуальность. Разработана конструкция и принцип работы пневмокомпенсатора для плунжерного насоса с погружным магнитоэлектрическим двигателем, позволяющего снизить амплитуду колебаний давления на выкиде насоса путем выравнивания скорости потока жидкости в лифтовых трубах. При использовании в пневмокомпенсаторах диафрагмы, выполненной из резины с армированием, она становится устойчивой к разрушению, что в целом увеличивает эффективность работы и срок эксплуатации пневмокомпенсатора.

Цель: разработать пневмокомпенсатор для плунжерного насоса с погружным магнитоэлектрическим двигателем. Провести прочностной анализ и оценку эффективности применения диафрагмы с армированием в пневмокомпенсаторах, применяемых для снижения пульсаций скорости и давления потока флюида в насосно-компрессорных трубах; обосновать выбор материала диафрагмы пневмокомпенсатора.

Объекты: скважинные пневмокомпенсаторы, погружной бесштанговый плунжерный насос с линейным магнитоэлектрическим двигателем, колонна насосно-компрессорных труб.

Методы: имитационное моделирование диафрагмы, закрепленной на перфорированной трубе, с применением программного комплекса «Компас 3D» модуль APMFEM; задание в граничных условиях расчетной модели технологических параметров при моделировании численных значений скорости, расхода, давления, температуры аналогичными действующей скважинной установке.

Результаты. Установлено, что максимальные напряжения, возникающие в диафрагме в процессе работы пневмокомпенсатора, в 4 раза меньше предельно допускаемых, что показывает работоспособность пневмокомпенсатора в скважинных условиях. Показано положительное влияние армирования диафрагмы с точки зрения снижения максимальных напряжений в эластичной оболочке. Проанализировано влияние технологических параметров пневмокомпенсаторов (суммарного газового объема, начального давления в газовой камере) на эффективность их работы. Обосновано оптимальное давление зарядки пневмокомпенсаторов, которое не должно превышать минимально давление в насосно-компрессорных трубах в течение цикла откачки, чтобы исключить негативное влияние прижатия эластичной оболочки к перфорированной трубе (внутренней стенке пневмокомпенсатора).

Ключевые слова:

Пневматические компенсаторы давления, выравнивание пульсаций давления, диафрагма, установка плунжерного насоса с погружным линейным приводом, рабочая камера пневмокомпенсатора, прочностной анализ диафрагмы.

Введение

При добыче пластового флюида плунжерными насосами возникают пульсации давления жидкости в насосно-компрессорных трубах и выкидной линии скважин. Пульсационный характер давления возникает в результате воздействия циклических знакопеременных нагрузок, воспринимаемых погружным электродвигателем, на плунжер насоса. Вышесказанное повышает усталостный износ насосного оборудования и оказывает негативное влияние на надежность работы двигателя, энергопотребление насосной установки [1].

С целью выравнивания пульсаций скорости и давления при откачке жидкости плунжерными насосами и более эффективной добычи пластового флюида предложены пневматические компенсаторы давления (пневмокомпенсаторы), известные в нефтепромысловой практике для буровых насосов и штанговых установок. Работа пневмокомпенсаторов основана на по-

нижении амплитуды колебаний давления за счет выравнивания скорости потока флюида в насосно-компрессорных трубах (НКТ). Во время работы установки (рис. 1) при каждом цикле нагнетания происходит рост давления в полости НКТ, при этом часть откачиваемой скважинной жидкости через щелевые вырезы подается в рабочую камеру пневмокомпенсатора, сжимая газ в газовой камере, в которую предварительно закачан инертный газ под давлением. При снижении давления происходит вытеснение принятой жидкости в НКТ и возврат в исходное состояние диафрагмы за счет давления в газовой камере [2–4].

Пневмокомпенсатор состоит из муфты с обратным клапаном и сквозным цилиндрическим каналом, корпуса, трубы с щелевыми вырезами, нижней переводной муфты. Внутреннее пространство между корпусом и диафрагмой образует газовую камеру, а между трубой и диафрагмой – рабочую камеру. Пневмокомпенсатор устанавливается в нижней части НКТ на

глубине порядка 1000 м. В расчетах полагается, что давление откачиваемой жидкости в месте установки пневмокомпенсатора выше давления насыщения нефти газом, что позволяет исключить влияние свободного газа, содержащегося в откачиваемой продукции, на его работу [5–7].

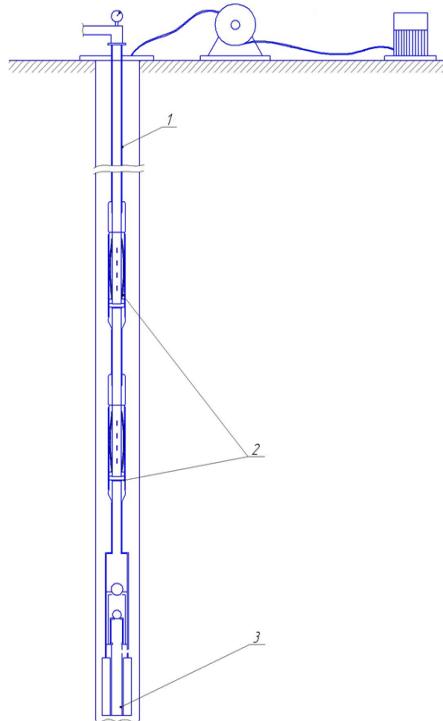


Рис. 1. Погружная бесштанговая насосная установка с пневмокомпенсаторами (1 – колонна НКТ, 2 – пневмокомпенсаторы, 3 – погружной бесштанговый погружной плунжерный насос)

Fig. 1. Submerged rodless pump installation with pneumatic compensators (1 – column of PCP (pump and compressor pipes), 2 – pneumatic compensators, 3 – submerged rodless plunger pump)

В пневмокомпенсаторе для устранения пульсаций давления в колонне НКТ предлагается использовать резиновую диафрагму (рис. 1), которая производится компанией ООО «РЕАМ-РТИ».

Для сравнения рассматривали два типа резины:

1. Аф-15 (Aflas 100H) резиновая смесь на основе фторэластомеров AFLAS (FEP, TFE/P) в соответствии с ТУ 2512-016-46521402-2004, предназначенная для формовых уплотнительных деталей подвижных и неподвижных соединений. РТИ (резинотехнические изделия) для УЭЦН (диафрагмы гидрозащиты, сильфоны торцевых уплотнений, уплотнительные кольца). Манжеты для пакеров и свабов обладают следующими свойствами:
 - среда: минеральные и синтетические масла, пластовые жидкости, топлива, острый пар, меркаптан;
 - температура: $-40\ldots+250$, кратковременно до $+300$;
 - свойства: стойкость к агрессивным средам, устойчивость к H_2S до 25 %, стойкость кессон-

ная 1–2 класса по NACE TMO 192-98, устойчивость к воздействию пара, диэлектрические свойства, температура хрупкости -48°C .

2. РС-66 (Aflas/EPDM) резиновая смесь на основе фторэластомера и этиленпропиленового каучука (TFE/P|EPDM), предназначенная для формовых уплотнительных деталей подвижных и неподвижных соединений, РТИ для УЭЦН (диафрагмы гидрозащиты, уплотнительные кольца), обладающая следующими свойствами:

- среда: минеральные и синтетические масла, пластовые жидкости, топлива;
- температура, $^\circ\text{C}$: $-50\ldots+230$;
- свойства: улучшенная морозостойкость и теплостойкость в сравнении с Аф-15.

С учетом проанализированных свойств материалов диафрагмы был выбран тип Аф-15, так как у данного типа резины более широкий диапазон применения в различных средах, в сравнении с резиной РС-66, а улучшенные морозостойкость и теплостойкость не значительное преимущество РС-66 перед Аф-15.

Диафрагма крепится двумя хомутами на двухдюймовой трубе, которая в зависимости от исполнения может быть выполнена с перфорацией отверстиями или щелевыми вырезами.



Рис. 2. Общий вид диафрагмы компенсатора
Fig. 2. General view of the compensator diaphragm

Внутри слоя резины расположены полиакрилниトリльные волокна типа «Орлон», которые выполнены в виде нитей и позволяют значительно повысить прочностные свойства резиновой смеси диафрагмы. Физические свойства материала диафрагмы показаны в табл. 1 [8, 9].

Таблица 1. Физические свойства материала диафрагмы
Table 1. Physical properties of the diaphragm material

Физические свойства волокна «Орлон» Physical properties of «Orlon» fiber	
Прочность на разрыв, кГс/см ² Tensile strength, kGs/sm ²	3500
Диаметр нити, мкм Thread diameter, mkm	10–25
Максимальная температура, $^\circ\text{C}$ Maximum temperature, $^\circ\text{C}$	230
Модуль упругости, кГс/см ² Elastic modulus, kGs/sm ²	$2,8 \times 10^3$
Физические свойства резины/Physical properties of rubber	
Удлинение при разрыве, % Elongation at break, %	не менее 100–150 not less than 100–150
Прочность при растяжении, кГс/см ² , Tensile strength, kGs/sm ²	не менее 90–122 not less than 90–122
Пределная температура, $^\circ\text{C}$ Limiting temperature, $^\circ\text{C}$	230
Относительная остаточная деформация после разрыва, % Relative permanent deformation after rupture, %	не более 5–24 no more than 5–24

Таблица 2. Исходные данные

Table 2. Source data

Параметры Parameters	Значения Values
Длина хода плунжера, S , м Stroke length of the plunger, S , m	1,2
Число двойных ходов в минуту, n Number of swings per minute, n	10
Диаметр насоса, мм/Pump diameter, mm	44
Глубина спуска насоса, м/Depth of pump descent, m	1000
Дебит скважины, Q , т/сут/Well flow rate, Q , t/day	20
Плотность нефти, ρ_n , кг/м ³ /Oil density, ρ_o , kg/m ³	840
Плотность газа, ρ_g , кг/м ³ /Gas density, ρ_g , kg/m ³	1,04
Плотность воды, ρ_w , кг/м ³ /Water density, ρ_w , kg/m ³	1009
Давление в газовой камере компенсатора, P_c , МПа Pressure in the gas chamber of the compensator, P_c , MPa	9–10
Перепад давления при работе компенсатора, ΔP_{pl} , МПа Pressure drop during compensator operation, ΔP_{pl} , MPa	0,1–0,4
Диаметр НКТ, d_t , дюйм/Tube diameter, d_t , inches	2
Наружный диаметр диафрагмы, мм Outer diaphragm diameter, mm	88,6
Толщина стенки диафрагмы, мм Diaphragm wall thickness, mm	5
Площадь одного выреза (14 вырезов) трубы с щелевыми вырезами, мм ² Area of one cutout (14 cutouts) of slotted pipes, mm ²	50
Объем жидкости, вмещаемый компенсатором, л Liquid volume, accommodated by the expansion joint, l	2

Наиболее важным требованием, предъявляемым к резинам, используемым в комплектующих для нефтедобывающего оборудования, является их стойкость к условиям, при которых возникают большие рабочие давления, а также изменяется давление окружающей среды, т. е. так называемая «кессонная» стойкость.

При изготовлении диафрагмы компенсатора применяется резиновая смесь марки Аф (Aflas (тетрафторэтиленпропилен TFE/P (FEPM)). Это резина, не содержащая серу, рабочая температура до 230 °С. Среды, в которых эксплуатируется резина: минеральное и МДПН масло, синтетические масла ShellFluid 4600, топлива, спирты, бензин, кислоты и щелочи, водяной пар, пластовая жидкость [10–12].

На первом этапе выполнено моделирование гидродинамических процессов в НКТ при работе пнев-

мокомпенсаторов, основанное на численном решении уравнений Навье–Стокса [13]. Параметры технологического режима эксплуатации насосной установки и пневмокомпенсаторов представлены в табл. 2.

Проанализировано влияние технологических параметров пневмокомпенсаторов (газовый объем, начальное давление в газовой камере – давление зарядки) на эффективность работы пневмокомпенсаторов. Результатирующий газовый объем регулируется изменением количества пневмокомпенсаторов, устанавливаемых в скважине. С увеличением суммарного газового объема пневмокомпенсаторов амплитуда колебаний скорости потока и давления в НКТ закономерно снижаются (рис. 3). В частности, при увеличении результирующего объема газовых камер от 25 до 100 л амплитуда колебаний давления снижается от 0,42 до 0,15 МПа. С увеличением суммарного количества и соответственно газового объема пневмокомпенсаторов не только снижается амплитуда колебаний давления, но также и уменьшается рабочий ход (т. е. амплитуда деформаций) диафрагмы для отдельно взятого пневмокомпенсатора, что способствует снижению темпов усталостного износа и увеличению срока эксплуатации (долговечности) диафрагмы.

Следует отметить также, что в рассмотренном примере цикловая подача насоса составляет около 1,8 л, при этом суммарный газовый объем системы пневмокомпенсаторов, необходимый для эффективного сглаживания пульсаций давления (в частности, для кривых 2, 3 на рис. 3 он составляет 50 и 100 л соответственно), кратно превышает величину цикловой подачи. Вышесказанное связано с тем, что изменение объема газовых камер, соответствующее объему принимаемой жидкости, связано с изменением давления в НКТ и ограничено (в процессе сжатия газовой камеры и приема жидкости давление в газовой камере возрастает, и, если оно достигает давления в НКТ, прием жидкости прекращается). В результате при работе пневмокомпенсатора полезной (т. е. принимающей жидкость) является только часть объема газовой камеры.

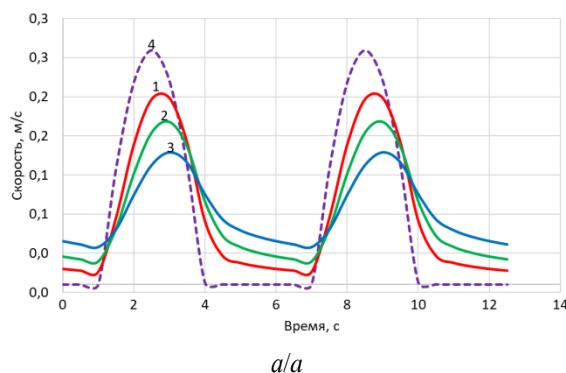


Рис. 3. Динамика скорости потока (а) и давления (б) в нижнем конце НКТ при различном суммарном газовом объеме системы пневмокомпенсаторов (1 – 25 л; 2 – 50 л; 3 – 100 л; 4 – без пневмокомпенсаторов)

Fig. 3. Dynamics of the flow rate (a) and pressure (b) at the lower end of the tubing with different total gas volume of the pneumatic compensator system (1 – 25 l; 2 – 50 l; 3 – 100 l; 4 – without pneumatic compensators)

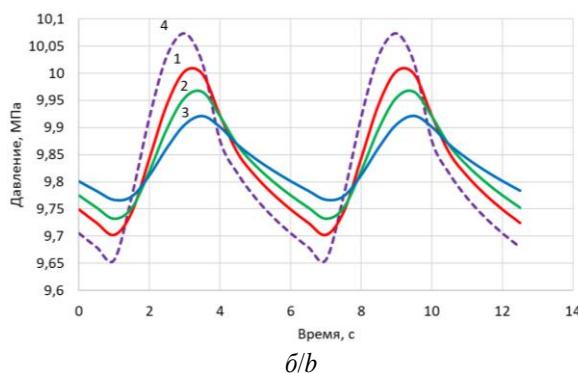


Таблица 3. Параметры и результаты разбиения
Table 3. Parameters and results of splitting figure

Наименование Name	Значение Values
Длина стороны ячейки, мм/Cell side length, mm	5
Коэффициент разрежения в объеме Volume dilution ratio	1,5
Максимальный коэффициент сгущения на поверхности Maximum surface thickening factor	1
Число конечных элементов/Finite element count	49949
Количество узлов/Number of nodes	16463

На втором этапе выполнен прочностной анализ с применением программного комплекса «Компас 3D» модуль APMFEM. Перед началом прочностного анализа в программном комплексе «Компас 3D» модуль APMFEM 3D модель диафрагмы разбивается на конечно-элементную сетку (рис. 4), параметры которой

показаны в табл. 3. Далее были приложены нагрузки, соответствующие рабочему режиму эксплуатации компенсатора, указанные в табл. 2, задан материал исполнения диафрагмы (с армированием и без) и проведен статический расчет [14–16]. На рис. 5 показана модель распределения максимальной величины напряжений в диафрагме.

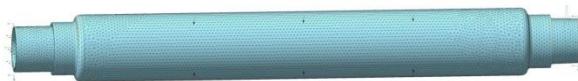
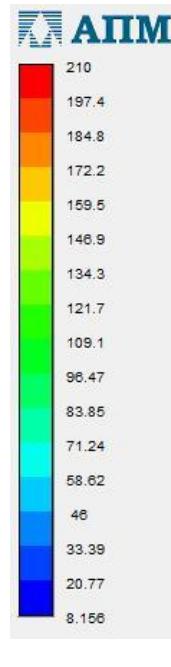
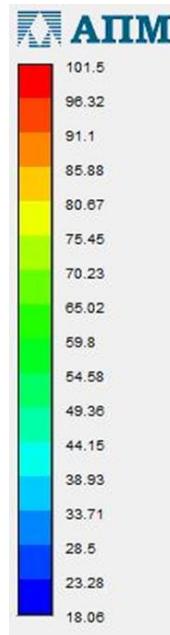


Рис. 4. Модель диафрагмы, закрепленной на перфорированной трубе, разбитая на конечно-элементную сетку в программном комплексе «Компас 3D» модуль APMFEM

Fig. 4. Model of the diaphragm fixed to a perforated pipe, divided into a finite element grid in the software package «Compass 3D» module APMFEM



a/a



b/b

Рис. 5. Сравнение распределения напряжений МПа в диафрагме (а – диафрагма с армированием, б – диафрагма без армирования) в программном комплексе «Компас 3D» модуль APMFEM

Fig. 5. Comparison of the voltage distribution of MPa in the diaphragm (a – diaphragm with reinforcement, b – diaphragm without reinforcement) in the software package «Compass 3D» module APMFEM

Одной из основных эксплуатационных характеристик является прочность диафрагмы на разрыв, которая по данным изготовителя составляет 340 МПа для резины типа АФ-15 с армированием. Из графиков видно, что максимальные напряжения, возникающие в диафрагме в процессе работы пневмокомпенсатора, составляют порядка 85 МПа, что в 4 раза меньше предельно допускаемых. Максимальные напряжения для диафрагмы без армирования несколько выше (на 11 %, что составляет около 95 МПа), поскольку при растяжении стенок диафрагмы часть нагрузки воспринимает армирующая сетка. Кроме того, следует отметить, что в армированной диафрагме не возникает резких перепадов напряжений во всем сечении, т. е.

материал менее подвержен появлению мелких трещин в тех местах, где возникают циклические нагрузки.

Важное влияние на эффективность и надежность работы пневмокомпенсатора оказывает давление зарядки (давление предварительно закачиваемого газа на устье скважины). На графиках (рис. 6) показано влияние давления зарядки на величину колебаний давления в НКТ погружной установки с пневмокомпенсаторами (суммарный газовый объем в расчетах принят 50 л). Видно, что при равном суммарном газовом объеме пневмокомпенсаторов увеличение давления зарядки с 9 до 10 МПа приводит к снижению эффективности сглаживания колебаний скорости потока и давления в НКТ, поскольку давление зарядки 10

МПа является чрезмерно высоким: при снижении давления в НКТ до величины, меньше давления зарядки, в процессе расширения газовой камеры диафрагма полностью прилегает к перфорированной трубе, что обусловлено его конструктивными особенностями, и подача пневмокомпенсатора прекращается (т. е. дальнейшее расширение газовой камеры ограничено конструктивными особенностями пневмокомпенсатора), нарушая его нормальную работу. Негативное влияние высокого давления зарядки также обусловлено следующим: если в перфорированной трубе давление меньше, чем в газовой полости компенсатора и диафрагма прижата давлением газа к перфорированной трубе, тогда давление газа в местах расположения от-

верстий выдавливает эластичную оболочку в отверстия. В этом случае армирование стенки оказывает положительное влияние на надежность работы диафрагмы, сводя к минимуму эффект выдавливания эластичной оболочки [17–20]. Таким образом, оптимальное давление зарядки не должно превышать минимальное давление в НКТ в течение цикла откачки, чтобы исключить негативное влияние прижатия эластичной оболочки к перфорированной трубе. Кроме того, необходимо учитывать и тот факт, что с ростом глубины установки пневмокомпенсаторов увеличивается естественная геотермическая температура и давление в газовой полости пневмокомпенсаторов возрастает относительно устьевой величины.

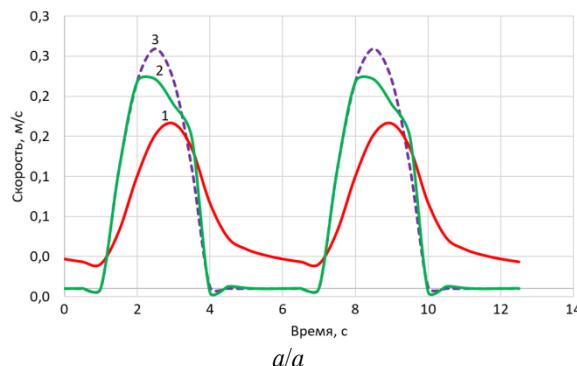


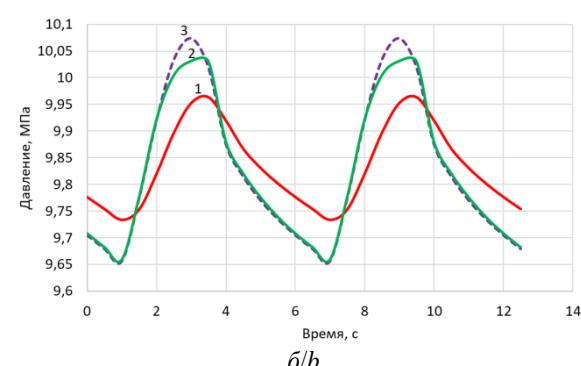
Рис. 6. Динамика скорости потока (а) и давления (б) в нижнем конце НКТ при различном давлении зарядки (1 – 8 МПа; 2 – 10 МПа; 3 – без пневмокомпенсаторов)

Fig. 6. Dynamics of the flow rate (a) and pressure (b) at the lower end of PCP at different charging pressures (1 – 8 MPa; 2 – 10 MPa; 3 – without pneumatic compensators)

Достоинством разработанного пневмокомпенсатора является то, что его применение позволяет улучшить технологический режим работы скважинной безштанговой насосной установки и снизить колебания давления и скорости потока в НКТ. Для эффективной и надежной работы необходимо согласование рабочих параметров компенсаторов с технологическими параметрами насосной установки (циклической подачей, глубиной спуска насоса и др.).

Выводы

1. Разработана конструкция, и показан принцип работы пневмокомпенсатора для установки погружного насоса с погружным линейным приводом. Построена имитационная модель работы резиновой диафрагмы в пневмокомпенсаторе. Установлено, что максимальные напряжения, возникающие в диафрагме в процессе работы пневмокомпенсатора, в 4 раза меньше предельно допускаемых, что показывает работоспособность пневмокомпенсатора в скважинных условиях. Максимальные напряжения для диафрагмы без армирования несколько выше, чем для диафрагмы с ар-



б/б

мированием (на 11 %), поскольку при растяжении стенок диафрагмы часть нагрузки воспринимает армирующая сетка.

2. Проанализировано влияние технологических параметров пневмокомпенсаторов (суммарного газового объема, начального давления в газовой камере) на эффективность работы пневмокомпенсаторов. Показано, что с увеличением суммарного количества и соответственно газового объема пневмокомпенсаторов снижается амплитуда колебаний давления (в модельном примере в 3 раза), а также амплитуда деформаций диафрагмы для каждого пневмокомпенсатора, что способствует снижению темпов усталостного износа и увеличению срока эксплуатации (долговечности) диафрагмы. Обосновано оптимальное давление зарядки пневмокомпенсаторов, которое не должно превышать минимальное давление в НКТ в течение цикла откачки, чтобы исключить негативное влияние прижатия эластичной оболочки к перфорированной трубе (внутренней стенке пневмокомпенсатора).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев Г.И., Уразаков К.Р., Валеев М.Д. Совершенствование эксплуатации наклонных и обводнившихся глубиннонасосных скважин // Нефтяное хозяйство. – 1980. – № 1. – С. 32–35.
2. Зотов А.Н., Тимашев Э.О., Уразаков К.Р. Методы гашения колебаний давления на устье штанговых установок // Нефтегазовое дело. – 2018. – Т. 16. – № 6. – С. 56–64.
3. Уразаков К.Р., Тимашев Э.О., Тухватуллин Р.С. Устьевой пневмокомпенсатор штанговой скважинной насосной установки // Территория «НЕФТЕГАЗ». – 2017. – № 12. – С. 60–64.

4. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. – М.: Изд-во «Наука», 1987. – 464 с.
5. Гидродинамика скважинного гидромеханического компенсатора колебаний давлений промывочной жидкости / М.С. Габдрахимов, Ф.И. Ермоленко, Т.Н. Миннивалеев, Р.И. Сулейманов // Экспозиция нефть и газ. – 2015. – № 6. – С. 14–16.
6. Байбурин И.Р., Булюкова Ф.З., Ямалиев В.У. Особенности эксплуатации УЭЦН в осложненных условиях ООО РН-Ставропльнефтегаз // Нефтегазовое дело. – 2011. – Т. 9. – № 1. – С. 31–34.
7. SolidWorks Flow Simulation 2012 Tutorial // Docsslide. 2014. URL: https://www.solidworks.com/sw/docs/edu_simulation_hott_instructor_2012.pdf (дата обращения 11.06.2020).
8. Бахтияров Р.Х. Осложнения при эксплуатации скважин УЭЦН и методы повышения эффективности эксплуатации УЭЦН // Современные технологии в нефтегазовом деле-2019: Международная научно-техническая конференция. – Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2019. – С. 28–32.
9. Романова Н.А. Повышение эффективности работы штанговых насосных установок при добыче высоковязких нефей: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2010. – 23 с.
10. Скважинный компенсатор гидроудара: пат. Рос. Федерации, № 112261 заявл. 25.02.2011; опубл. 10.01.2012. Бюл. № 1. – 5 с.
11. Скважинный компенсатор давления: пат. Рос. Федерации, № 2591235 заявл. 10.05.2015; опубл. 20.07.2016. Бюл. № 20. – 15 с.
12. Research on intelligent power supply control based on sensor-less temperature identification of Electric Submersible Motor / H. Zhang, J. Yu, Q. Jiang, L. Wang, D. Xu // Green World with Power Electronics: 9th International Conference on Power Electronics – ECCE Asia. – USA, 2015. – P. 2807–2808.
13. Perforating the largest deepwater wells in Brazil – minimizing shock loads / C.E. Baumann, R.P. Scudino, M.E. Smart, M.J. Tsuchie, E. Schnitzler, R.S. Roman // Offshore Technology Conference. – Brazil, 2019. – V. 22. – P. 88–90.
14. Baumann C.E., Oden J.T. An adaptive-order discontinuous Galerkin method for the solution of the Euler equations of gas dynamics // International Journal for Numerical Methods in Engineering. – 2000. – V. 47 (1–3). – P. 61–73.
15. Perforating high-pressure deepwater wells in the Gulf of Mexico / C. Baumann, H. Williams, T. Korf, R. Pourciau // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. – Denver, CO, United States, 2011. – V 4. – P. 2744–2756.
16. Pressure dependent permeability: unconventional approach on well performance / T.C. Nguyen, S. Pande, D. Bui, E. Al-Safran, H.V. Nguyen // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2020. – V. 193. – 107358.
17. El-Saghier R.M., Abu El Ela M., El-Banbi A. A model for calculating bottom-hole pressure from simple surface data in pumped wells // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2020. – V. 10 (5). – P. 2069–2077.
18. Dynamics and frequency and voltage control of downhole oil pumping system / W. Li, V. Vaziri, S.S. Aphale, S. Dong, M. Wiercigroch // Mechanical Systems and Signal Processing. – 2020. – V. 139. – 106562.
19. Improved method on hydraulic power calculations for conventional sucker rod pumping system / O.E. Mwangupili, P. Chunsheng, C. Bululu, S.L. Nyanswi, S.M. Muya // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – V. 431. – 012026.
20. Тимашев Э.О., Уразаков К.Р. Обоснование снижения нагрузок на привод погружных плунжерных установок, оборудованных пневмокомпенсаторами // Нефтяное хозяйство. – 2020. – V. 5. – P. 88–92.

Поступила: 30.06.2020 г.

Информация об авторах

Уразаков К.Р., доктор технических наук, профессор кафедры машин и оборудования нефтегазовых промыслов, Уфимский государственный нефтяной технический университет.

Тимашев Э.О., кандидат технических наук, докторант кафедры машин и оборудования нефтегазовых промыслов, Уфимский государственный нефтяной технический университет.

Абдуллин Н.А., кандидат технических наук, доцент кафедры пожарной и промышленной безопасности, Уфимский государственный нефтяной технический университет.

UDC 622.276.53.054

PNEUMATIC COMPENSATOR FOR PLUNGER PUMP WITH SUBMERSIBLE LINEAR DRIVE

Kamil R. Urazakov¹,
urazakk@mail.ru

Eduard O. Timashev¹,
timashev@mail.ru

Nail A. Abdullin¹,
1_jane@mail.ru

¹ Ufa State Petroleum Technological University,
1, Kosmonavtov street, Ufa, 450064, Russia.

The relevance. The authors have developed the design and operation principle of a pneumatic compensator for a plunger pump with a submerged magnetoelectric motor, which allows reducing the amplitude of pressure fluctuations at the pump outlet by equalizing liquid flow rate in the lift pipes. It is shown that when using a diaphragm made of reinforced rubber in pneumatic compensators, it becomes resistant to destruction, which in general increases the efficiency and service life of the pneumatic compensator.

The main aim of the research is to develop a pneumatic compensator for a plunger pump with a submerged magnetoelectric motor; conduct a strength analysis and evaluation of the effectiveness of the diaphragm with reinforcement in pneumatic compensators, which used to reduce the pulsations of the speed and pressure of the fluid flow in the pump and compressor pipes; justify the choice of the diaphragm material of the pneumatic compensator.

Objects: downhole pneumatic compensators, submerged rodless plunger pump with linear magnetoelectric motor, column of pump and compressor pipes.

Methods: simulation of the diaphragm fixed on a perforated pipe using the software package «Compass 3D» module of the APMFEM; setting the design model of technological parameters in boundary conditions of the design model of technological parameters, at modeling numerical values of speed, flow rate, pressure, temperature similar to the existing well installation.

Results. It is established that the maximum stresses that occur in the diaphragm during the operation of the pneumatic compensators are 4 times less than the maximum permissible ones, which shows the operability of the pneumatic compensator in downhole conditions. The positive effect of diaphragm reinforcement in terms of reducing the maximum stresses in the elastic shell is shown. The influence of technological parameters of pneumatic compensators (total gas volume, initial pressure in the gas chamber) on the efficiency of pneumatic compensators is analyzed. The optimal charging pressure of pneumatic compensators is justified, which should not exceed the minimum pressure in the tubing during the pumping cycle, in order to exclude the negative impact of pressing the elastic shell against the perforated pipe (the inner wall of the pneumatic compensator).

Key words:

Pneumatic pressure compensators, pressure pulsation equalization, diaphragm, installation of a plunger pump with a submersible linear drive, working chamber of pneumatic compensator, diaphragm strength analysis.

REFERENCES

1. Nikolaev G.I., Urzakov K.R., Valeev M.D. Sovershenstvovanie ekspluatatsii naklonykh i obvodnivshikhya glubinnonasosnykh skvazhin [Improving the operation of inclined and flooded deep-pump wells]. *Oil economy*, 1980, no. 1, pp. 32–35.
2. Zotov A.N., Timashev E.O., Urzakov K.R. Methods of damping pressure fluctuations at the mouth of rod installations. *Oil and Gas industry*, 2018, vol. 16, no. 6, pp. 56–64. In Rus.
3. Urzakov K.R., Timashev E.O., Tukhvatullin R.S. Wellhead pneumatic compensator of a rod well pumping unit. *Territory «NEfteGAZ»*, 2017, no. 12, pp. 60–64. In Rus.
4. Nigmatullin R.I. *Dinamika mnogofaznykh sred* [Dynamics of multiphase media]. Moscow, Nauka Publ., 1987. 464 p.
5. Gabdrakhimov M.S., Ermolenko F.I., Minnivaleev T.N., Sulaymanov R.I. Hydrodynamics of a borehole hydro-mechanical compensator for pressure fluctuations of washing liquid. *Oil and gas exposition*, 2015, no. 6, pp. 14–16. In Rus.
6. Baiburin I.R., Bulykov F.Z., Yamaleev V.W. Features of IECP operation (installation of an electric centrifugal pump) in complicated conditions LLC RN-Stavropolneftegaz. *Oil and gas*, 2011, vol. 9, no. 1, pp. 31–34. In Rus.
7. *SolidWorks Flow Simulation 2012 Tutorial*. Docslide, 2014. Available at: https://www.solidworks.com/sw/docs/edu_simulation_hotd_instructor_2012.pdf (accessed 11 June 2020).
8. Bakhtiyarov R.K. Oslozhneniya pri ekspluatatsii skvazhin UECN i metody povysysheniya effektivnosti ekspluatatsii UECN [Comlications in the operation of wells IECP (installation of an electric centrifugal pump) and methods for exploitation improving IECP's efficiency]. *Sovremennye tekhnologii v neftegazovom dele 2019. Mezhdunarodnaya nauchno-tehnicheskaya konferentsiya* [Modern technologies in the oil and gas industry. International scientific and technical conference]. Ufa, Ufa State Oil Technical University, 2019, pp. 28–32.
9. Romanova N.A. *Povyshenie effektivnosti raboty shtangovykh nasosnykh ustavok pri dobache vysokovyzkikh neftey*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Improving the efficiency of rod pumping units in production of high-viscosity oils. Cand. Diss. Abstract]. Ufa, 2010. 23 p.
10. Eliseev A.D., Maltsev P.V., Neskomnykh V.V. *Skvazhinny kompensator gidroudara* [Downhole hydraulic shock compensator]. Patent RF, no. 112261, 2012.
11. Hallunbek I. *Skvazhinny kompensator davleniya* [Downhole pressure compensator]. Patent RF, no. 2591235, 2016.
12. Zhang H., Yu J., Jiang Q., Wang L., Xu D. Research on intelligent power supply control based on sensor-less temperature identification of Electric Submersible Motor. *9th International Conference on Power Electronics, ECCE Asia. Green World with Power Electronics*. USA, 2015. pp. 2807–2808.
13. Baumann C.E., Scudino R.P., Smart M.E., Tsuchie M.J., Schnitzler E., Roman R.S. Perforating the largest deepwater wells in Brazil. Minimizing shock loads. *Offshore Technology Conference. Brazil*, 2019. Vol. 22, pp. 88–90.
14. Baumann C.E., Oden J.T. An adaptive-order discontinuous Galerkin method for the solution of the Euler equations of gas dynamics. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2000, vol. 47, pp. 61–73.

15. Baumann C., Williams H., Korf T., Pourciau R. Perforating high-pressure deepwater wells in the Gulf of Mexico. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Denver, CO, United States, 2011. Vol. 4, pp. 2744–2756.
16. Nguyen T.C., Pande S., Bui D., Al-Safran E., Nguyen H.V. Pressure dependent permeability: Unconventional approach on well performance. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, vol. 193, Article number 107358.
17. El-Saghier R.M., Abu El Ela M., El-Banbi A. A model for calculating bottom-hole pressure from simple surface data in pumped wells. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2020, vol. 10 (5), pp. 2069–2077.
18. Li W., Vaziri V., Aphale S.S., Dong S., Wercigroch M. Dynamics and frequency and voltage control of downhole oil pumping system. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2020, vol. 139, Article number 106562.
19. Mwangupili O.E., Chunsheng P., Bululu C., Nyanswi S.L., Muya S.M. Improved method on hydraulic power calculations for conventional sucker rod pumping system. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, vol. 431, Article number 012026.
20. Timashev E.O., Urazakov K.R. Obosnovanie snizheniya nagruzok na privod pogruznykh plunzhernykh ustankov, oborudovannykh pnevmokompensatorami [Justification of reducing loads on the drive of downhole plunger installations with pneumatic compensators]. *Oil Industry*, 2020, vol. 5, pp. 88–92.

Received: 30 June 2020.

Information about the authors

Kamil R. Urazakov, Dr. Sc., professor, Ufa State Petroleum Technological University.

Eduard O.Timashev, doctoral candidate, Ufa State Petroleum Technological University.

Nail A. Abdullin, Cand. Sc., associate professor, Ufa State Petroleum Technological University.

УДК 62-97/98

МЕТОД И СРЕДСТВА ИСПЫТАНИЙ КАВИТАЦИОННОЙ ЭРОЗИИ В АНОМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Хмелев Владимир Николаевич¹,
vnh@btu.secna.ru

Барсуков Роман Владиславович¹,
roman@btu.secna.ru

Голых Роман Николаевич¹,
grn@btu.secna.ru

Абраменко Денис Сергеевич¹,
ades@btu.secna.ru

Генне Дмитрий Владимирович¹,
gdv@btu.secna.ru

Тертишников Павел Павлович¹,
tertishnikov.pp@btu.secna.ru

¹ Алтайский государственный технический университет,
Россия, 659305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью изучения стойкости металлов и их покрытий к кавитационной эрозии в условиях аномально высоких температур, давлений, а также в химически агрессивных средах в виде кислот, щелочей или агрессивных газов (типа озона).

Цель: создание специализированного оборудования для контроля и выявления режимов и зависимостей кавитационного разрушения различных металлов и их покрытий при аномально высоких температурах и избыточном давлении, а также методологии определения (контроля) стойкости металлов и их покрытий в кавитационных полях.

Объекты: процесс испытания кавитационной эрозии в аномальных условиях с помощью специально разработанного ультразвукового оборудования для данной задачи.

Метод: экспериментальный метод исследования кавитационной эрозии в аномальных условиях, который является развитием существующего метода, регламентированного стандартом ASTM G32-10 «Стандартный метод испытаний кавитационной эрозии».

Результаты. Для создания, исследования и применения специальных материалов и покрытий, способных обеспечить длительную надежную эксплуатацию оборудования предложен и разработан новый способ контроля эрозионной стойкости металлов и защитных покрытий при кавитационном воздействии в аномальных, по давлению и температуре, эксплуатационных условиях, расширяющий возможности стандарта ASTM G32-10 «Стандартный метод испытаний кавитационной эрозии». Практическая реализация испытаний кавитационной эрозии металлов и защитных покрытий в аномальных условиях обеспечит создание и применение новых материалов для использования в различных отраслях деятельности человека, промышленности.

Ключевые слова:

Ультразвуковое воздействие, акустическое поле, эрозия, экстремальные условия, частота, нормальные условия, амплитуда.

Введение

Стойкость металлов и их защитных покрытий при воздействии концентрированных потоков вещества и энергии является залогом долгой и надежной работы деталей механизмов и машин, используемых в самых различных отраслях промышленности.

Одним из возможных механизмов разрушения металлов и покрытий является кавитация, которая представляет собой процесс образования и последующего схлопывания парогазовых пузырьков в жидкости. Это явление встречается повсеместно, поскольку гидродинамическая кавитация возникает в результате локального понижения давления в жидкости, за счет движущихся в ней элементов различных механизмов (насосов, например) или при обтекании жидкостью неподвижных элементов, а акустическая кавитация

возникает в жидких средах при распространении в них акустических колебаний большой интенсивности.

Кавитационный процесс на поверхностях изделий (покрытий) сопровождается рядом вторичных явлений, к числу которых относятся: ударные волны, кумулятивные струи, локальное повышение температуры, электрические разряды, выделяющиеся газы, которые могут быть агрессивными или способствовать окислительным процессам. Все эти явления негативно сказываются на состоянии поверхностей элементов, деталей и машин, непосредственно находящихся или работающих в жидкой среде, приводят к быстрому износу реакторов, теплообменников, трубопроводов, насосов и других элементов, снижают производительность оборудования, сокращают сроки его эксплуатации.

Ситуация существенно осложняется тем, что жидкие среды могут иметь аномально высокую температуру, находиться под большим избыточным давлением, быть химически агрессивными из-за наличия в них химических реагентов в виде кислот, щелочей или агрессивных газов (типа озона).

На практике реализуется два основных подхода к решению проблемы кавитационного износа:

- применение специальных материалов и покрытий;
- создание условий, обеспечивающих снижение кавитационного воздействия за счет усложнения конструкций, снижения скоростей потоков и т.п.

Второй подход не всегда применим, поскольку накладывает определенные ограничения на режимы работы оборудования и не позволяет полностью исключить влияние кавитационных явлений на элементы и узлы гидравлических систем.

Поэтому основные усилия создателей нового специализированного оборудования для специальных отраслей промышленности (атомная, химическая, металлургическая) направлены на поиск и применение таких материалов и покрытий, которые способны обеспечить длительную надежную эксплуатацию оборудования, в том числе в условиях кавитационного воздействия.

Выбор и поиск таких материалов нельзя обеспечить из-за отсутствия экспериментальных результатов по кавитационной эрозии различных материалов и покрытий при высоких температурах и давлениях. К сожалению, в настоящее время такие данные невозможно получить из-за отсутствия оборудования, способного создать кавитационные воздействия при высоких давлениях, температуре до 1000 градусов Цельсия и в различных по свойствам жидких средах (в том числе – агрессивных).

В связи с этим возникает необходимость создания специализированного оборудования для контроля и выявления режимов и зависимостей кавитационного разрушения различных металлов и их покрытий при аномально высоких температурах и избыточном давлении, а также создания методологии определения (контроля) стойкости металлов и их покрытий в кавитационных полях. Существует масса исследований, посвященных проблеме кавитационной стойкости различных материалов [1–15].

В настоящее время для определения степени кавитационной эрозии материалов и их покрытий применяется стандарт ASTM G32-10 «Стандартный метод испытаний кавитационной эрозии» [16], который регламентирует проведение исследований и определяет требования к применяемому оборудованию.

Для реализации стандартного метода испытаний кавитационной эрозии при воздействии кавитации в воде при нормальных условиях (температура и давление) предложено и разработано специализированное оборудование [17, 18].

К сожалению, использовать его для практических исследований, в соответствии с указанными требованиями, невозможно без решения следующих основных задач:

- обеспечения возможности проведения исследований в высокотемпературных и агрессивных средах с применением специальных рабочих инструментов и в специальных технологических объемах;
- создания и применения средств контроля и управления амплитудой колебаний инструмента в различных средах и условиях для обеспечения равенства создаваемого ультразвукового воздействия;
- обеспечения равного по эффективности кавитационного процесса (степени развитости кавитации) в зазоре между излучающим инструментом и исследуемым образцом в различных средах и при различных условиях за счет управления кавитационным процессом.

Поскольку без решения перечисленных задач реализация контроля кавитационной прочности материалов в аномальных условиях невозможна, далее представлены результаты исследований в этом направлении.

Ультразвуковой аппарат для работы в аномальных условиях

Для реализации кавитационного процесса при высоких температурах (до 1000 градусов) и давлениях в различных жидких средах (вода или агрессивные жидкости, масла, расплавы металлов и др.) крайне важно использовать специально разработанную и созданную для ультразвукового воздействия пьезоэлектрическую колебательную систему, её конструкция представлена на рис. 1.

Предложенная и разработанная в рамках данной научной проблемы конструкция УЗ излучателя [19], состоящая из пьезоэлектрического преобразователя, который осуществляет преобразование электрических колебаний в механические – 1, концентратора, который усиливает механические колебания – 2, излучателя ультразвуковых колебаний – рабочего инструмента – 3 из ниобия, tantalа или их сплавов длиной, не менее половины длины волны продольных колебаний ультразвука на частоте его возбуждения.

На концентраторе, в месте минимума механических колебаний, выполнен крепежный поясок – 4, симметрично оси концентратора и излучателя размещена охлаждающая камера – 5, выполненная в виде полого цилиндра с патрубками ввода – 6 и вывода – 7 охлаждающей жидкости. Одна из торцевых поверхностей – 8 полого цилиндра охлаждающей камеры герметично закреплена на пояске концентратора – 4. Вторая торцевая поверхность – 9 охлаждающей камеры – 5 имеет центральное отверстие и герметично закреплена при помощи эластичного уплотнения – 10 на поверхности излучателя, в месте, расположенным на расстоянии, равном четверти длины волны колебаний в излучателе от места соединения – 11 излучателя с концентратором.

Конструктивной особенностью аппарата является выполнение рабочего инструмента – 3 из ниобия, tantalа и их сплавов, характеризующихся высокой химической стойкостью и температурой плавления, значительно превышающей (не менее 2 раз) темпера-

туры плавления легких сплавов. Это позволяет решить проблему непосредственного ультразвукового воздействия на жидкие среды с температурой до 1000 градусов.

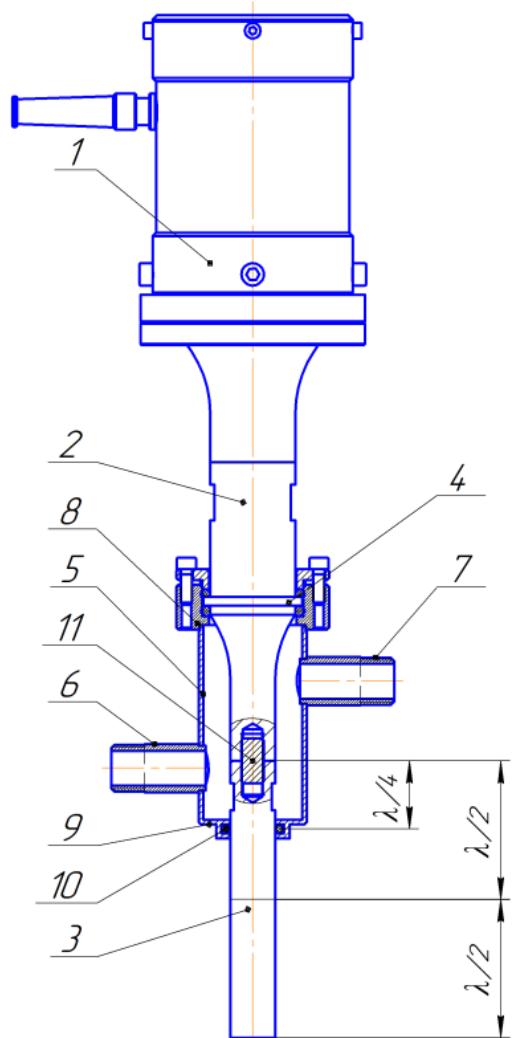


Рис. 1. Специально разработанная и созданная пьезоэлектрическая колебательная система ультразвукового оборудования для образования кавитационного процесса при различных аномальных условиях

Fig. 1. Specially designed and created piezoelectric oscillatory system of ultrasonic equipment for formation of cavitation process under various anomalous conditions

Предлагаемый аппарат обеспечивает длительную обработку агрессивных сред при высокой температуре без снижения эффективности ультразвукового воздействия.

При таком конструктивном исполнении исключена возможность нарушения акустического контакта между рабочим инструментом и концентратором при высокой температуре обрабатываемых сред, обеспечена стабилизация параметров преобразователя, концентратора и излучателя. При этом выполнение рабочего инструмента – излучателя – из высокотемпературного материала и резонансной длины, соответ-

ствующей одной или двум длиnam полуволн в материале инструмента, обеспечивает возможность размещения части инструмента и соединительной поверхности с концентратором внутри охлаждающей камеры, в которой протекает охлаждающая жидкость (например, водопроводная вода с температурой не выше 35 градусов). Это обеспечивает охлаждение концентратора, части рабочего инструмента, исключает нагрев преобразователя, что дает возможность использовать пьезоэлектрический преобразователь, имеющий больший КПД, в сравнении с преобразователем магнитострикционного типа.

Вторая торцевая поверхность охлаждающей камеры имеет центральное отверстие и герметично закреплена на поверхности излучателя в месте, расположенному на расстоянии, равном четверти длины волны колебаний в излучателе от места соединения излучателя с концентратором. Такое крепление исключает влияние охлаждающей камеры на резонансные свойства излучателя и всей системы и позволяет, при необходимости, легко заменять излучатель.

Подаваемые от электронного генератора ультразвуковой частоты электрические колебания преобразуются пьезоэлектрическим преобразователем – 1 в упругие колебания ультразвуковой частоты, усиливаются до амплитуды не менее 10 мкм. Затем упругие колебания усиливаются концентратором – 2 механических колебаний, имеющим соотношение диаметров 4:1, до величины не менее 50 мкм и передаются в рабочий инструмент – 3 резонансной длины. Колебания торцевой свободной поверхности излучателя, частично погружаемого в любые среды, с амплитудой не менее 50 мкм, обеспечивают интенсивность ультразвукового воздействия не менее 30 Вт/см². Такой интенсивности воздействия достаточно для формирования кавитационного процесса в режиме развитой кавитации практически в любых жидких средах и при избыточных давлениях до 10 атм [20].

Проведенные испытания ультразвукового аппарата показали, что нарушения акустического контакта в процессе многодневной эксплуатации не происходит, параметры колебательной системы в процессе обработки любых сред (даже расплавов) стабилизируются, т. е. обеспечивается длительное воздействие без изменения параметров УЗ колебаний. Частичное охлаждение рабочего инструмента – излучателя – позволило увеличить срок его эксплуатации в средах при температуре 750 градусов не менее чем в 10–15 раз.

Для проведения исследований по кавитационной стойкости различных материалов и покрытий используется специальный герметичный технологический объем, в котором могут создаваться требуемые аномальные температуры и давления.

Стандартный метод основан на контроле изменения массы рабочего инструмента. Изготовление и применение инструментов из низкотемпературных, химически не стойких металлов, керамики, полимеров и т. п. не представляется возможным, поэтому необходимо применять альтернативный подход, при котором колеблющийся рабочий инструмент размещается в непосредственной близости от образца с исследуе-

мым материалом или покрытием. При этом разрушение материалов или покрытий осуществляется за счет формирования кавитационного процесса в зазоре между торцевой поверхностью излучателя и поверхностью исследуемого образца.

Поскольку специальный герметичный технологический объем и создаваемые в нем условия исследований не позволяют осуществлять визуальное наблюдение или использовать внутри датчики контроля параметров ультразвукового воздействия, возникает необходимость создания и применения средств контроля и управления амплитудой колебаний рабочего инструмента в различных средах и условиях для обеспечения контроля и управления кавитационным процессом.

Управление амплитудой колебаний инструмента в различных средах

Во время акустического воздействия на всевозможные технологические среды при разных температурах и давлениях происходит изменение амплитуды механических колебаний ультразвуковых колебательных систем (УЗКС). Это связано с изменением волнового сопротивления зоны ультразвукового воздействия и резонансных свойств самой системы. Это обусловлено не только различиями в свойствах сред, нагревом работающей в исследуемом объеме части инструмента, но и возникновением непосредственно перед колебательной поверхностью области, состоящей из парогазовых кавитационных пузырьков.

Изменение резонансных свойств УЗ излучателя приводит к резкому снижению амплитуды ультразвуковых колебаний излучающей поверхности, что в конечном итоге приводит к снижению эффективности ультразвукового воздействия. В связи с этим необходимо контролировать и корректировать амплитуду УЗ воздействия, поддерживая ее на определенном уровне (например, равной 50 мкм, в соответствии с требованиями стандартного метода).

Таким образом, при проведении исследований кавитационной эрозии материалов, для обеспечения равных по амплитуде воздействий в различных средах и при различных условиях, необходимо управлять процессом ультразвукового воздействия.

Управление осуществляется путем изменения напряжения питания пьезопреобразователя для достижения необходимого уровня амплитуды колебаний рабочего инструмента.

Анализ современных методов косвенного контроля амплитуды колебаний рабочего инструмента ультразвуковой колебательной системы позволил выявить принципиальную возможность ее контроля по электрическому току, протекающему по динамической (виртуальной) ветви схемы замещения УЗ излучателя.

В процессе ультразвукового воздействия критерием настройки УЗ генератора на резонансную частоту УЗ излучателя является равенство нулю сдвига фаз между напряжением на УЗ излучателе и током I , протекающим в динамической (виртуальной) ветви УЗ излучателя, образованной элементами L_0 , C_0 , R_0 , L_h , C_h , R_h (рис. 2).

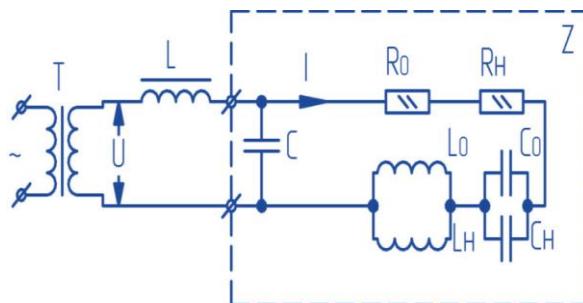


Рис. 2. Физическая эквивалентная схема замещения УЗ излучателя

Fig. 2. Physical equivalent circuit of ultrasonic emitter substitution

На рис. 2 иллюстрируется физическая эквивалентная схема замещения УЗ излучателя. Представленная схема замещения справедлива в окрестностях резонансной частоты реального УЗ излучателя. Как видно из схемы, она имеет комплексное сопротивление Z . Реактивные элементы L_0 , C_0 , L_h , C_h являются электрическими эквивалентами массы УЗ излучателя, упругости материала УЗ излучателя, массы присоединенной к УЗ излучателю обрабатываемой жидкой среды и упругости обрабатываемой жидкой фазы соответственно. Активные элементы схемы R_0 , R_h обусловлены потерями в материале УЗ излучателя и активным сопротивлением акустической нагрузки соответственно, причем значение элемента R_h определяется не только физическими свойствами озвучиваемых жидких сред, но и степенью развития в них кавитационных явлений, возникновение которых сопровождается разрыхлением сплошной жидкой среды парогазовыми пузырьками. Влияние кавитационных явлений на значение элемента R_h имеет большую практическую значимость, поскольку появляется возможность косвенного контроля эффективности кавитационного процесса. Элемент C является реальным и определяется статической ємкостью преобразователя. Элементы L и T являются согласующей трансформаторно-дрессельской схемой, при помощи которой УЗ излучатель подключается к электронному генератору.

Для контроля амплитуды колебаний УЗКС, как было отмечено ранее, используется контроль тока динамической ветви схемы замещения УЗКС. Для выделения тока динамической ветви, для более качественного управления амплитудой УЗ излучателя и более точной работы системы ФАПЧ электронного генератора, как правило, применяются либо дифференциальные трансформаторы, либо дифференциальные схемы на операционных усилителях.

Таким образом, косвенный контроль электрической величины, пропорциональной амплитуде механических колебаний, обеспечивает возможность управления амплитудой колебаний рабочего инструмента для установления ее необходимого значения и поддержания этого значения в процессе длительного кавитационного воздействия при всех возможных изменениях параметров сред, условий обработки и изменений свойств и параметров инструментов.

Управление эффективностью кавитационного воздействия

Вместе с тем возможность управления и стабилизации амплитуды механических колебаний рабочего инструмента не обеспечивают формирования в зазоре между излучателем и образцом с исследуемым материалом или покрытием одинакового по эффективности кавитационного воздействия. Обусловлено это тем, что кавитационная прочность различных жидких сред существенно различается и для формирования равного количества кавитационных пузырьков, одинаковых по запасаемой энергии в процессе формирования, тратиться различная энергия ультразвуковых колебаний [8]. Кроме того, размер области формирования кавитационных пузырьков вблизи излучающей поверхности зависит от вязкости обрабатываемой жидкой среды и от количества формируемых парогазовых пузырьков, ограничивающих выход упругих колебаний из излучателя в среду. Взрывающиеся кавитационные пузырьки формируют ударные волны и коммулятивные струи, которые должны достигать поверхности исследуемого образца, обладая максимальной разрушающей силой при достижении.

В связи с этим количество энергии, затрачиваемое на формирование максимально эффективного (по разрушающей силе) кавитационного облака, должно иметь оптимальное значение. Кроме того, необходимо учитывать влияние на эффективность кавитационного облака величины зазора между излучателем и разрушающим материалом. Наличие оптимальных промежутков при формировании кавитационных процессов подтверждается многочисленными исследованиями.

То есть необходимо создавать определенную концентрацию парогазовых пузырьков, непрерывно возникающих и взрывающихся в зазоре между излучателем и разрушающим образцом таким образом, чтобы формируемые при этом ударные волны и коммулятивные струи достигали исследуемого образца, осуществляя его максимальное разрушение.

Следовательно, ультразвуковой аппарат для исследования кавитационной прочности материалов и покрытий должен, во-первых, обеспечивать преобразование электрической энергии в акустическую, а во-вторых, максимально эффективно осуществлять ее вывод в озвучиваемую акустическую нагрузку (среду).

Как было отмечено ранее, любая среда, в том числе жидкие среды (сплошные, разрыхленные кавитационными процессами и т. п.), рассматривается как своеобразная нагрузка на УЗКС. Все жидкие среды характеризуются плотностью, скоростью распространения акустической волны в среде, волновым сопротивлением озвучиваемой среды, которое определяется как произведение ее плотности на скорость распространения в ней УЗ волны, упругими свойствами озвучиваемой среды, вязкостью озвучиваемой среды и коэффициентом затухания в ней акустической волны.

Следует понимать, что все перечисленные свойства и характеристики жидкостей в УЗ полях не могут меняться, то есть любая акустическая среда, как аку-

стическая нагрузка на УЗКС, является комплексной. Комплексный характер акустической нагрузки обусловлен трением частиц среды (активная составляющая). Реактивные свойства жидкостей (инерционные и упругие) определяют реактивную составляющую комплексной акустической нагрузки на УЗКС.

Существующая взаимосвязь между параметрами и характеристиками УЗКС и различными свойствами жидких сред, в том числе и кавитирующих в акустических полях, позволяет осуществлять непрерывный косвенный контроль свойств озвучиваемых сред.

Следует отметить, что акустическая нагрузка на УЗКС обусловлена не только свойствами озвучиваемых сред, но и геометрическими параметрами озвучиваемого объема.

Все это говорит о том, что наличие акустической нагрузки и изменение ее величины влияют на условия согласования УЗКС с озвучиваемой средой.

Определение значений элементов R_h , L_h , C_h с одной стороны позволит оперативно контролировать физические процессы, протекающие в озвучиваемой среде, а с другой стороны позволит оперативно выполнять подстройку параметров элементов согласующего контура (LC).

Ниже представлены выражения для вычисления значений R_h , L_h , C_h :

$$R_h = \frac{U_h}{I_h} - \frac{U_0}{I_0}, L_h = \frac{Q_h U_h}{\omega_h I_h} - \frac{Q_0 U_0}{\omega_0 I_0}, C_h = \left[\frac{\omega_h Q_h U_h}{I_h} - \frac{\omega_0 Q_0 U_0}{I_0} \right]^{-1},$$

где параметры U_0 и I_0 являются электрическим напряжением на пьезоэлементах УЗКС и током динамической ветви УЗКС (измеряются в режиме холостого хода на частоте ω_0); параметры U_h , I_h являются электрическим напряжением на пьезоэлементах УЗКС и током динамической ветви УЗКС (измеряются в режиме нагрузки на частоте ω_h); Q_0 – добротность УЗКС при отсутствии акустической нагрузки (собственная добротность УЗКС), Q_h – добротность УЗКС, измеренная в режиме акустической нагрузки.

Добротность ненагруженной и нагруженной УЗКС (Q_0 , Q_h) определяется по амплитудно-частотным характеристикам тока динамической ветви УЗКС ненагруженной и нагруженной УЗКС соответственно.

На рис. 3 проиллюстрирована разработанная структурная схема системы контроля параметров озвучиваемых жидких сред.

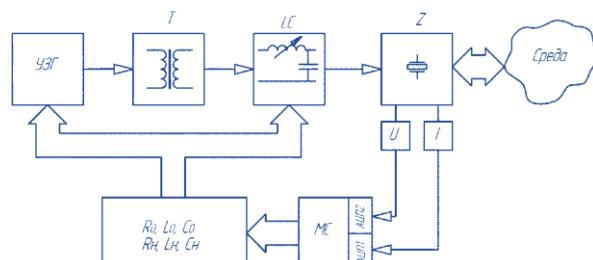


Рис. 3. Структурная схема измерительной части ультразвукового электронного генератора

Fig. 3. Block diagram of the measuring part of the ultrasonic electronic generator

Измерительная схема состоит из узла выделения тока динамической ветви I и узла контроля питающего напряжения на УЗКС (U), сигналы с выхода которых поступают на управляемый микроконтроллер (MC).

Управляющий микроконтроллер, получая первичную измерительную информацию, управляет работой всех систем УЗ генератора, осуществляет вычисление параметров физической схемы замещения УЗКС, вырабатывает сигналы управления блоком согласования (LC).

Реализация управления для установления максимально эффективного кавитационного воздействия осуществляется следующим образом.

При предварительно установленном зазоре, рекомендованном стандартным методом (0...5 мм), осуществляется постепенное увеличение амплитуды УЗ воздействия с одновременным измерением значения сопротивления R_H (эффективности кавитационного процесса) (рис. 4).

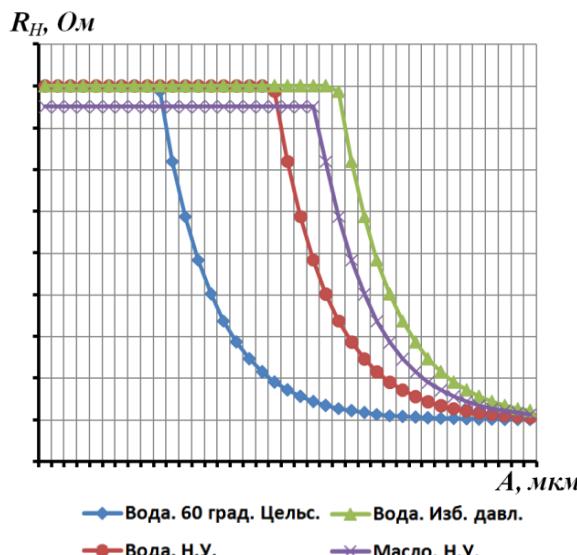


Рис. 4. Типичные зависимости активного сопротивления различных сред в различных условиях от амплитуды УЗ воздействия

Fig. 4. Typical dependences of the active resistance of different media under different conditions on the amplitude of the ultrasonic impact

Характер изменения обусловлен развитием в жидкостях кавитационных процессов, насыщением жидкости парогазовыми пузырьками, начиная от стадии зарождающейся кавитации до стадии развитой кавитации.

Из представленных зависимостей следует, что при малых значениях амплитуды УЗ воздействия, значения сопротивлений элементов R_H для различных сред и условий отличаются друг от друга. Однако по мере увеличения амплитуды УЗ воздействия (развития в жидкости кавитации) все кривые устремляются к одному уровню R , соответствующему режиму излучения в кавитирующую воду при нормальных условиях.

Кроме того, порог зарождения кавитации в различных жидкостях, а также для различных условий (температура, давление), различен. Изменяя величину зазора между исследуемым образцом, можно в некоторых пределах изменять величину акустического сопротивления среды, оптимизируя, таким образом, эффективность кавитационного воздействия.

На практике контроль кавитационных процессов в жидкостях может быть основан на количественной оценке крутизны K кривых, представленных на рис. 4. На рис. 5 качественно показано изменение активного сопротивления R_H от амплитуды УЗ воздействия A , где R_1 и R_2 – значения сопротивления механической ветви, обуславливаемые акустической нагрузкой, полученные для амплитуд УЗ воздействия A_1 и A_2 соответственно. Крутизна кривой K для амплитуд в диапазоне A_1, A_2 определяется как:

$$K = \frac{|R_1 - R_2|}{|A_1 - A_2|}.$$

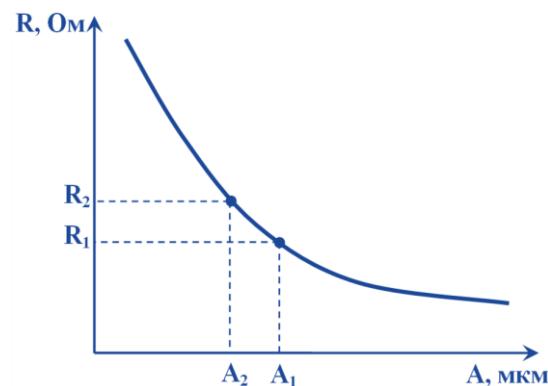


Рис. 5. Определение крутизны изменения активного сопротивления среды от амплитуды УЗ воздействия

Fig. 5. Determination of the medium active resistance change steepness on the ultrasonic impact amplitude

Таким образом, задаваясь конкретным значением крутизны $K_{УСТ}$ и обеспечивая его необходимое значение для различных жидкостей и внешних условий, можно обеспечить одинаковый уровень кавитационного воздействия на любую жидкую среду.

Предложенная и разработанная система контроля акустической нагрузки позволила обеспечить ее оперативный и косвенный контроль, а изменение величины зазора между излучающей поверхностью инструмента и образцом, а также изменение параметров электронного генератора (напряжения питания УЗ излучателя) позволили обеспечить одинаковый уровень кавитационного воздействия на различные материалы в различных средах и условиях.

Заключение

Для создания, исследования и применения специальных материалов и покрытий, способных обеспечить длительную надежную эксплуатацию оборудования предложен и разработан новый способ контроля эрозионной стойкости металлов и защитных

покрытий при кавитационном воздействии в аномальных, по давлению и температуре, эксплуатационных условиях, расширяющий возможности стандарта ASTM G32-10 «Стандартный метод испытаний кавитационной эрозии».

Для реализации способа контроля предложен специализированный ультразвуковой аппарат, пригодный для проведения испытаний и выявления режимов кавитационного разрушения различных металлов и их покрытий при высоких давлениях, температуре до 1000 градусов Цельсия и в различных по свойствам жидких средах (в том числе, агрессивных).

Для создания необходимых условий ультразвукового воздействия (амплитуды колебаний и поддержания этого значения в процессе длительного кавитационного воздействия при всех возможных изменениях параметров сред) применена система управления амплитудой колебаний рабочего инструмента, основан-

ная на непрерывном контроле электрических параметров пьезоэлектрической колебательной системы.

Для обеспечения равного по эффективности кавитационного процесса (степени его развития) в зазоре между излучающим инструментом и исследуемой поверхностью в различных средах и при различных условиях реализовано управление процессом, основанное на контроле изменения активного сопротивления среды при ее приближении к активному сопротивлению воды при нормальных условиях.

Практическая реализация испытаний кавитационной эрозии металлов и защитных покрытий в аномальных условиях обеспечит создание и применение новых материалов для использования в различных отраслях деятельности человека, промышленности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации «Росатом» в рамках научного проекта № 20-011-70001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cavitation erosion resistance of 316L austenitic steel processed by selective laser melting (SLM) / C. Hardesa, F. Pohl, A. Rottger, M. Thiele, W. Theisen, C. Esen // Wear. – 2019. – V. 426–427. URL: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100786> (дата обращения 04.09.2020).
2. Romero M.C., Tschiptschin A.P., Scandian C. Cavitation erosion resistance of a non-standard cast cobalt alloy: influence of solubilizing and cold working treatments // Wear. – 2019. – V. 426–427. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.12.044> (дата обращения 04.09.2020).
3. Il-Cho P., Seong-Jong K. Effect of stabilizer concentration on the cavitation erosion resistance characteristics of the electroless nickel plated gray cast iron in seawater // Surface and Coatings Technology. – 2019. – V. 376. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.098> (дата обращения 04.09.2020).
4. Установка для испытания материалов на стойкость против кавитационной эрозии в криогенных средах: пат. Рос. Федерации № 351149; заявл. 09.02.1966; опубл. 29.02.1968. – Бюл. № 27. – 4 с.
5. Evaluation of cavitation erosion resistance of arc-sprayed Fe-based amorphous/nanocrystalline coatings in NaCl solution / Jinran Lina, Zehua Wang, Jiangbo Cheng, Min Kang, Xiuqing Fu, Sheng Hong // Results in Physics. – 2019. – V. 12. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.12.007> (дата обращения 04.09.2020).
6. Improvement in cavitation erosion resistance of AA5083 aluminium alloy by laser shock processing / Zhaopeng Tong, Jiafei Jiao, Wangfan Zhou, Yu Yang Lan, Chen Huaile Liu, Yuzhou Sun, Xudong Ren // Surface and Coatings Technology. – 2019. – V. 377. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.023> (дата обращения 04.09.2020).
7. Improvement of surface resistance to cavitation corrosion of nickel aluminum bronze by electropulsing-assisted ultrasonic surface rolling process / S. Yongan, W. Haibo, L. Wei, S. Guolin, Li Qulin // Surface and Coatings Technology. – 2019. – V. 368. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.045> (дата обращения 04.09.2020).
8. Lamana M.S., Pukasiewicz G.M.A., Sampath S. Influence of cobalt content and HVOF deposition process on the cavitation erosion resistance of WC-Co coatings // Wear. – 2019. – V. 398–399. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.12.009> (дата обращения 04.09.2020).
9. Investigation of cavitation erosion resistance of AlSi10Mg alloy for additive manufacturing / L. Girelli, M. Tocci, L. Montesano, M. Gelfi, A. Pola // Wear. – 2019. – V. 402–403. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.02.018> (дата обращения 04.09.2020).
10. Muñoz-Cubillo J., Coronado J.J., Rodríguez S.A. On the cavitation resistance of deep rolled surfaces of austenitic stainless steels // Wear. – 2019. – V. 428–429. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.03.001> (дата обращения 04.09.2020).
11. Resistance of curved surfaces to the cavitation erosion produced through high-pressure submerged waterjet / Mingming Zhou, Haixia Liu, Can Kang, Xiao Wei // Wear. – 2019. – V. 440–441. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203091> (дата обращения 04.09.2020).
12. Study of the cavitation resistance of Sn-based coatings / I. Tudela, R. Verbickas, G. Burmistrovienė, Yi Zhang // Wear. – 2019. – V. 410–411. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.07.002> (дата обращения 04.09.2020).
13. The effect of boron on cavitation resistance of FeCrMnSiB austenitic stainless steels / J.R. Cruz, S.L. Henke, G.M.A. Pukasiewicz, A.N. D’Oliveira // Wear. – 2019. – V. 436–437. 2019. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203041> (дата обращения 04.09.2020).
14. Установка для испытания материалов на сопротивление кавитационной эрозии: пат. Рос. Федерации №212591; заявл. 03.02.1966; опубл. 29.02.1968. – Бюл. № 9. – 2 с.
15. Устройство для исследования стойкости материалов против кавитационной эрозии: пат. Рос. Федерации № 968696; заявл. 22.04.1981; опубл. 23.10.1982. – Бюл. № 39. – 3 с.
16. ASTM G32-10, Standard test method for cavitation erosion using vibratory apparatus ASTM International: West Conshohocken, PA. 2010 URL: www.astm.org (дата обращения 14.09.2020).
17. Ultrasonic device designed for the studying of cavitation resistance of materials / V.N. Khmelev, Yu.M. Kuzovnikov, S.S. Khmelev, S.V. Levin, M.V. Khmelev // Proc. 17th Int. Conf. of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices, EDM 2016. – Erlagol, Russian Federation: IEEE, 2016. – P. 260–263.
18. Устройство для исследования кавитационной прочности материалов: пат. Рос. Федерации № 163845, заявл.: 08.02.2016, опубл. 10.08.2016, Бюл. № 22. – 8 с.
19. Устройство для ультразвуковой обработки расплава легких сплавов: пат. Рос. Федерации №2719820, заявл.09.12.2019, опубл.23.04.2020, Бюл. № 12. – 8 с.
20. Specific features of the realization of ultrasonic action in liquid media under excessive pressure / V.N. Khmelev, E.V. Ilchenko, R.V. Barsukov, D.V. Genne, S.F. Ryzhova // Proc. 20th Int. Conf. of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices, EDM 2019. – Erlagol, Russian Federation: IEEE, 2019. – P. 235–239.

Поступила 09.09.2020 г.

Информация об авторах

Хмелев В.Н., доктор технических наук, профессор кафедры методов и средств измерений и автоматизации, заместитель директора по науке Бийского технологического института Алтайского государственного технического университета.

Барсуков Р.В., кандидат технических наук, доцент кафедры методов и средств измерений и автоматизации Бийского технологического института Алтайского государственного технического университета.

Голых Р.Н., кандидат технических наук, доцент кафедры методов и средств измерений и автоматизации Бийского технологического института Алтайского государственного технического университета.

Абраменко Д.С., кандидат технических наук, доцент кафедры методов и средств измерений и автоматизации Бийского технологического института Алтайского государственного технического университета.

Генин Д.В., инженер кафедры методов и средств измерений и автоматизации Бийского технологического института Алтайского государственного технического университета.

Тертишиников П.П., студент кафедры методов и средств измерений и автоматизации Бийского технологического института Алтайского государственного технического университета.

UDC 62-97/98

METHOD AND MEANS OF TESTING CAVITATION EROSION UNDER ABNORMAL CONDITIONS

Vladimir N. Khmelev¹,
vnh@btu.secna.ru

Roman V. Barsukov¹,
roman@btu.secna.ru

Roman N. Golykh¹,
grn@btu.secna.ru

Denis S. Abramenko¹,
ades@btu.secna.ru

Dmitry V. Genne¹,
gdv@btu.secna.ru

Pavel P. Tertishnikov¹,
tertishnikov.pp@btu.secna.ru

¹ Biysk Technological Institute of Altai State Technical University,
27, Trofimov street, Biysk, 659305, Russia.

The relevance of the research is caused by the need to study the resistance of metals and their coatings to cavitation erosion in conditions of abnormally high temperatures, pressures, as well as in chemically aggressive environments in the form of acids, alkalis or aggressive gases (such as ozone).

The main aim of the research is to develop specialized equipment for monitoring and detecting modes and dependencies of cavitation destruction of various metals and their coatings at abnormally high temperatures and overpressure, as well as methodology for determining (controlling) the resistance of metals and their coatings in cavitation fields.

Objects: testing cavitation erosion under abnormal conditions using specially designed ultrasonic equipment for this task.

Method: experimental method for studying cavitation erosion under abnormal conditions. This method is the development of the existing one regulated by the ASTM G32-10 «Standard test method for cavitation erosion».

Results. To create, research and apply special materials and coatings that can ensure long-term reliable equipment operation the authors have proposed and developed a new method for monitoring the erosion resistance of metals and protective coatings under cavitation exposure in abnormal operating conditions, in terms of pressure and temperature. This method expands the capabilities of the ASTM G32-10 «Standard test method for cavitation erosion». Practical implementation of tests of cavitation erosion of metals and protective coatings under abnormal conditions will ensure the creation and application of new materials for use in various branches of human activity and industry.

Keywords:

Ultrasonic impact, acoustic field, erosion, extreme conditions, frequency, normal conditions, amplitude.

The reported study was funded by RFBR and ROSATOM, project number 20-011-70001.

REFERENCES

1. Hardesa C., Pohl F., Rottger A., Thiele M., Theisen W., Esen C. Cavitation erosion resistance of 316L austenitic steel processed by selective laser melting (SLM). *Wear*, 2019, vol. 426–427. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100786> (accessed 4 September 2020).
2. Romero M.C., Tschiptschin A.P., Scandian C. Cavitation erosion resistance of a non-standard cast cobalt alloy: Influence of solubilizing and cold working treatments. *Wear*, 2019, vol. 426–427. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.12.044> (accessed 4 September 2020).
3. Il-Cho P., Seong-Jong K. Effect of stabilizer concentration on the cavitation erosion resistance characteristics of the electroless nickel plated gray cast iron in seawater. *Surface and coatings technology*, 2019, vol. 376. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.098> (accessed 4 September 2020).
4. Korobeynikov V.P. *Ustanovka dlya ispytaniya materialov na stoykost protiv kavitatsionnoy erozii v kriogennykh sredakh* [Installation for testing materials for resistance to cavitation erosion in cryogenic environments]. Patent RF, no. 351149, 1968.
5. Jinran Lina, Zehua Wang, Jiangbo Cheng, Min Kang, Xiuqing Fu, Sheng Hong. Evaluation of cavitation erosion resistance of arc-sprayed Fe-based amorphous/nanocrystalline coatings in NaCl so-
- lution. *Results in Physics*, 2019, vol. 12. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.12.007> (accessed 4 September 2020).
6. Zhaopeng Tong, Jiafei Jiao, Wangfan Zhou, Yu Yang Lan, Chen Huaile Liu, Yuzhou Sun, Xudong Ren. Improvement in cavitation erosion resistance of AA5083 aluminium alloy by laser shock processing. *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 377. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.023> (accessed 4 September 2020).
7. Yongan S., Haibo W., Wei L., Guolin S. Qulin Li. Improvement of surface resistance to cavitation corrosion of nickel aluminum bronze by electropulsing-assisted ultrasonic surface rolling process. *Surface and coatings technology*, 2019, vol. 368. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.045> (accessed 4 September 2020).
8. Murilo S.L., Pukasiewicz G.M.A., Sanjay S. Influence of cobalt content and HVOF deposition process on the cavitation erosion resistance of WC-Co coatings. *Wear*, 2019, vol. 398–399. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.12.009> (accessed 4 September 2020).
9. Girelli L., Tocci M., Montesano L., Gelfi M., Pola A. Investigation of cavitation erosion resistance of AlSi10Mg alloy for additive manufacturing. *Wear*, 2019, vol. 402–403. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.02.018> (accessed 4 September 2020).

10. Muñoz-Cubillos J., Coronado J.J., Rodríguez S.A. On the cavitation resistance of deep rolled surfaces of austenitic stainless steels. *Wear*, 2019, vol. 428–429. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.03.001> (accessed 4 September 2020).
11. Mingming Zhou, Haixia Liu, Can Kang, XiaoWei. Resistance of curved surfaces to the cavitation erosion produced through high-pressure submerged waterjet. *Wear*, 2019, vol. 440–441. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203091> (accessed 4 September 2020).
12. Tudela I., Verbickas R., Burmistrovienė G., Yi Zhang. Study of the cavitation resistance of Sn-based coatings. *Wear*, 2019, vol. 410–411. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.07.002> (accessed 4 September 2020).
13. Cruz J.R., Henke S.L., Pukasiewicz G.M.A., D’Oliveira A.N. The effect of boron on cavitation resistance of FeCrMnSiB austenitic stainless steels. *Wear*, 2019, vol. 436–437. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203041> (accessed 4 September 2020).
14. Vardzyak P.F., Timerbulatov M.G. *Ustanovka dlya ispytaniya materialov na soprotivlenie kavitsionnoy erozii* [Installation for testing materials for resistance to cavitation erosion]. Patent RF, no. 212591, 1968.
15. Konovalov V.M., Nikulin V.A., Rassomahin S.A. *Ustroystvo dlya issledovaniya stoykosti materialov protiv kavitsionnoy erozii* [Device for studying the resistance of materials against cavitation erosion]. Patent RF, no. 968696, 1982.
16. *ASTM G32-10, Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus* ASTM International. West Conshohocken, PA. 2010 Available at: www.astm.org. (accessed 4 September 2020).
17. Khmelev V.N., Kuzovnikov Yu.M., Khmelev S.S., Levin S.V., Khmelev M.V. Ultrasonic device designed for the studying of cavitation resistance of materials. *Proc. 17th Int. Conf. of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices, EDM 2016*. Erlagol, Russian Federation, IEEE, 2019. pp. 260–263.
18. Khmelev V.N., Kuzovnikov Yu.M., Tsyganok S.N., Khmelev M.V., Khmelev S.S., Shakura V.A. *Ustroystvo dlya issledovaniya kavitsionnoy prochnosti materialov* [Device for research of cavitation]. Patent RF, no. 163845, 2016.
19. Abramenco D.S., Genne D.V., Nesterov V.A., Tertishnikov P.P., Khmelev V.N., Khmelov M.V., Tsyganok S.N., Shalunov A.V. *Ustroystvo dlya ultrazukovoy obrabotki rasplava legkikh splavov* [Device for ultrasonic treatment of light alloy melt]. Patent RF, no. 2719820, 2020.
20. Khmelev V.N., Ilchenko E.V., Barsukov R.V., Genne D.V., Ryzhova S.F. Specific features of the realization of ultrasonic action in liquid media under excessive pressure. *Proc. 20th Int. Conf. of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices, EDM 2019*. Erlagol, Russian Federation, IEEE, 2019. pp. 235–239.

Received: 14 September 2020.

Information about the authors

- Vladimir N. Khmelev**, Dr. Sc., professor, deputy director for Science, Biysk Technological Institute of Altai State Technical University.
- Roman V. Barsukov**, Cand. Sc., associate professor, Biysk Technological Institute of Altai State Technical University.
- Roman N. Golykh**, Cand. Sc., associate professor, Biysk Technological Institute of Altai State Technical University.
- Denis S. Abramenco**, Cand. Sc., associate professor, Biysk Technological Institute of Altai State Technical University.
- Dmitry V. Genne**, engineer, Biysk Technological Institute of the Altai state Technical University.
- Pavel P. Tertishnikov**, student, Biysk Technological Institute of Altai State Technical University.

УДК 621.316.91; 621.316.727

ВЛИЯНИЕ КОМПЕНСАЦИИ РЕАКТИВНОЙ МОЩНОСТИ НА ВЕЛИЧИНУ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЙ ПРИ КОММУТАЦИИ СИЛОВЫХ ТРАНСФОРМАТОРОВ

Кузьмин Роман Сергеевич¹,
romanich2013@mail.ru

Завалов Артем Александрович¹,
zavalovartem@mail.ru

Майнагашев Роман Александрович¹,
majnagashev@yandex.ru

Меньшиков Виталий Алексеевич¹,
menshikov_va@mail.ru

Кузьмин Илья Сергеевич²,
r1ml@inbox.ru

¹ Сибирский федеральный университет,
Россия, 660025, г. Красноярск, пер. Вузовский, 3.

² ООО «ГК “Рутас”»,
Россия, 660064, г. Красноярск, ул. Академика Вавилова, 2ж, оф. 2-09.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки более эффективных технических решений по ограничению перенапряжений, появляющихся при коммутации трансформаторов 6 (10)/0,4 кВ.

Цель: изучение влияния компенсации реактивной мощности на величину коммутационных перенапряжений при коммутации силовых трансформаторов 6 (10)/0,4 кВ и обоснование наиболее эффективных средств защиты трансформаторов от коммутационных перенапряжений.

Объекты: трансформаторы мощностью 250, 400, 630 и 1000 кВА, вакуумные выключатели, регулируемые конденсаторные установки.

Методы: инструментально-осциллографический, имитационное моделирование переходных процессов фазных напряжений выполнялось в MultiSim.

Результаты. Проведен анализ эффективности существующих средств защиты от коммутационных перенапряжений, возникающих при коммутации силовых трансформаторов 6 (10)/0,4 кВ. Выполнено компьютерное моделирование влияния компенсации реактивной мощности на величину коммутационных перенапряжений. Для подтверждения результатов моделирования были выполнены экспериментальные исследования, показаны осцилограммы коммутационных перенапряжений, возникающих при отключении силового трансформатора мощностью 250 кВА. Установлено, что устройства, осуществляющие компенсацию реактивной мощности, эффективно ограничивают перенапряжения, появляющиеся при отключении трансформаторов 6 (10)/0,4 кВ, если данные устройства связаны с обмоткой низкого напряжения. В городских электрических сетях для эффективной компенсации реактивной мощности предложено использовать конденсаторные установки с пофазной компенсацией и располагать их на вводах муниципальных и жилых зданий, а для ограничения коммутационных перенапряжений внедрять на трансформаторных подстанциях нерегулируемую конденсаторную установку с симметричной компенсацией.

Ключевые слова:

Реактивная мощность, коэффициент мощности, коммутационные перенапряжения, вакуумные выключатели, пофазная компенсация, срез тока, конденсаторная батарея, силовой понижающий трансформатор.

Введение

Современные системы электроснабжения 6–10 кВ характеризуются широким применением быстродействующих коммутационных аппаратов: вакуумные и элегазовые выключатели. Данные выключатели при коммутации силовых трансформаторов и электрических двигателей создают эффект среза тока, что приводит к возникновению опасных перенапряжений для изоляции обмоток трансформаторов и электрических двигателей и, как следствие, к снижению уровня надежности и безопасности системы электроснабжения в целом. Для ограничения перенапряжений в настоящее время используются ограничители перенапряжений нелинейные (ОПН), RC-ограничители и RC-гасители. Рассмотрим влияние компенсации реак-

тивной мощности (РМ) в сетях 0,4 кВ на величину перенапряжений, возникающих в первичной обмотке силового трансформатора 10 (6)/0,4 кВ.

Воздействие компенсации тока холостого хода трансформатора на перенапряжения при отключении трансформатора от сети

Изучение коммутационных перенапряжений (КП) в промышленных и городских электрических сетях 6–10 кВ показало, что перенапряжения негативно влияют на изоляцию обмоток силовых трансформаторов, если они коммутируются в режиме холостого хода или близком к нему [1–6].

При изучении КП учитывались следующие явления: срез тока, диэлектрическая прочность межкон-

тактного промежутка и процесс гашения дуги, обусловленный высокочастотным током в переходном процессе [7–12].

Срез тока – это величина остаточного тока в обмотке силового трансформатора при условии, что ток в линии за выключателем отсутствует. Это обусловлено возникновением высокочастотных колебаний тока, нестабильностью дуговой плазмы и большой скоростью восстановления диэлектрической прочности между контактами выключателя после прерывания тока.

Длительность существования перенапряжений обусловлена временем преобразования электромагнитной энергии, запасенной в обмотках силового трансформатора, в тепловую энергию после его отключения от сети.

Тепловая энергия связана с нагревом обмоток и магнитопровода трансформатора.

Очевидно, что для сокращения длительности перенапряжений и эффективного ограничения их величины необходимо использовать искусственный поглотитель энергии. В качестве искусственного поглотителя энергии можно использовать активное сопротивление, которое образует последовательное соединение с обмоткой трансформатора и дополнительной ёмкостью по отношению к земле или подключается параллельно ёмкости сети по отношению к земле. В первом случае активное сопротивление должно иметь постоянную величину, а во втором случае переменную.

Поэтому в современных системах электроснабжения для ограничения КП применяют устройства, которые увеличивают ёмкость на вводах первичной обмотки трансформатора по отношению к земле (RC-ограничители) или используют устройства с резким изменением проводимости изоляции первичной обмотки трансформатора по отношению к земле (ОПН).

Широкое использование RC-ограничителей лимитировано допустимой величиной тока однофазного замыкания на землю (ОЗЗ) в сетях с изолированным режимом нейтрали, а в сетях с компенсированным режимом нейтрали широкое применение RC-ограничителей может привести к увеличению мощности дугогасящего реактора. Это обусловлено тем, что искусственное увеличение ёмкости на вводе первичной обмотки трансформатора по отношению к земле приведёт к росту тока ОЗЗ [13, 14].

RC-гасители и ОПН не влияют на величину тока ОЗЗ, поэтому не имеют ограничений по количественному фактору.

Мгновенное значение величины коммутационного импульса определяется следующим выражением

$$U(t) = i_0(t) \sqrt{\frac{L}{C}},$$

где $i_0(t)$ – срез тока; L – индуктивность обмотки трансформатора; C – ёмкость первичной обмотки трансформатора по отношению к земле. Таким образом, эффективного ограничения величины перенапряжений можно достичь за счёт уменьшения величины среза тока посредством компенсации индуктивной составляющей среза тока.

Установлено, что максимальные перенапряжения возникают при отключении силовых трансформаторов в режиме холостого хода [15–18].

В режиме холостого хода ток, протекающий по первичной обмотке трансформатора, имеет в основном индуктивный характер, поэтому и срез тока будет иметь аналогичный характер. Исходя из этого, снижения величины среза тока можно достичь за счёт протекания по первичной обмотке трансформатора искусственно созданного емкостного тока, то есть использовать принцип компенсации РМ [19].

Компенсация индуктивных токов нагрузки в сетях 6–10 кВ осуществляется в основном за счёт использования конденсаторных установок (КУ).

В случае подключения КУ к первичной обмотке трансформатора емкостной ток компенсации будет протекать по цепи: КУ – кабельная линия – выключатель. Это приведет к снижению среза тока в выключателе. Величина индуктивного тока, протекающего в первичной обмотке силового трансформатора, не изменится, так как емкостной ток КУ не протекает по первичной обмотке трансформатора. Это приведет к возникновению перенапряжений при отключении силового трансформатора от сети.

Если КУ подключить к вторичной обмотке силового трансформатора, емкостной ток, создаваемый КУ, будет протекать по первичной и вторичной обмоткам трансформатора, кабельной линии и выключателю. Это приведёт к снижению среза тока в выключателе и тока холостого хода в первичной обмотке трансформатора, что повлечёт за собой снижение величины КП при отключении трансформатора от сети.

Компьютерное моделирование, а в дальнейшем и экспериментальные исследования подтвердили достоверность вышеуказанной гипотезы.

Основные результаты компьютерного моделирования

Моделирование воздействия компенсации тока силового трансформатора в режиме холостого хода на величину перенапряжений, возникающих при отключении трансформатора от сети, производилось применительно к силовым трансформаторам мощностью от 250 до 1000 кВА включительно.

При моделировании оценивались перенапряжения как в первичной, так и во вторичной обмотках трансформатора на основе их кратности. Кратность перенапряжений в первичной обмотке трансформатора рассчитывалась по формуле

$$K_1 = \frac{U_1(t)_{\max}}{U_{1H}},$$

где $U_1(t)_{\max}$ – максимальное значение коммутационного импульса в первичной обмотке трансформатора; U_{1H} – номинальное напряжение первичной обмотки трансформатора.

Кратность перенапряжений во вторичной обмотке трансформатора рассчитывалась по формуле

$$K_2 = \frac{U_2(t)_{\max}}{U_{2H}},$$

где $U_2(t)_{\max}$ – максимальное значение коммутационного импульса во вторичной обмотке трансформатора.

ра; U_{2H} – номинальное напряжение вторичной обмотки трансформатора.

На основе моделирования были получены зависимости

$$K_1 = f\left(\frac{I_c}{K_{tp} I_{xx}}\right),$$

$$K_2 = f\left(\frac{I_c}{K_{tp} I_{xx}}\right),$$

где I_c – емкостной ток КУ, подключенной к вторичной обмотке трансформатора; I_{xx} – ток холостого хода в первичной обмотке трансформатора; K_{tp} – коэффициент трансформации. Данные зависимости показаны на рис. 1, 2.

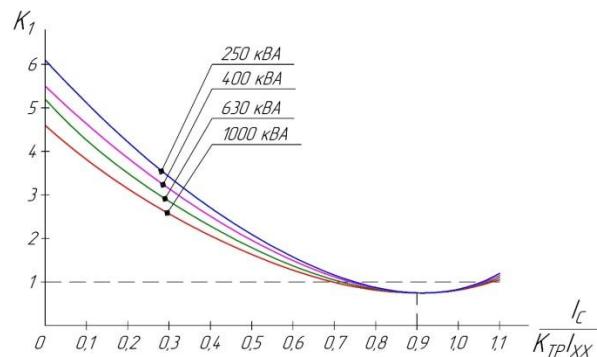


Рис. 1. Зависимость $K_1 = f\left(\frac{I_c}{K_{tp} I_{xx}}\right)$ для трансформаторов мощностью 250, 400, 630 и 1000 кВА

Fig. 1. Dependence $K_1 = f\left(\frac{I_c}{K_{tp} I_{xx}}\right)$ for transformers with rated power of 250, 400, 630 and 1000 kVA

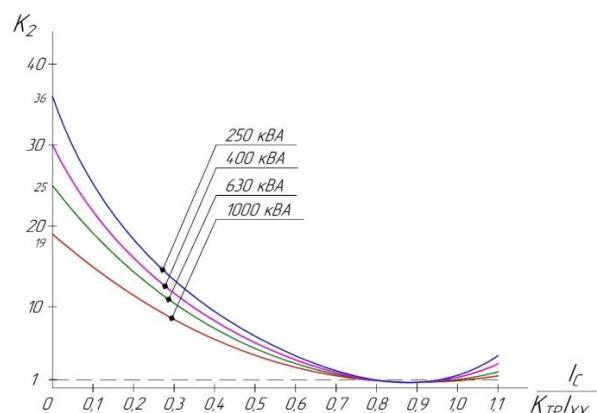


Рис. 2. Зависимость $K_2 = f\left(\frac{I_c}{K_{tp} I_{xx}}\right)$ для трансформаторов мощностью 250, 400, 630 и 1000 кВА

Fig. 2. Dependence $K_2 = f\left(\frac{I_c}{K_{tp} I_{xx}}\right)$ for transformers with rated power of 250, 400, 630 and 1000 kVA

Изучение зависимостей, показанных на рис. 1, 2, указывает на то, что при снижении величины тока холостого хода трансформатора в 3 раза и более КП в первичной и вторичной обмотках не возникают, то есть когда выполняется условие: $0,7 \leq \frac{I_c}{K_{tp} I_{xx}} \leq 1,1$.

В качестве примера на рис. 3 показаны осциллограммы, отражающие результаты моделирования

возникновения КП при отключении силового трансформатора 6 (10)/0,4 мощностью 250 кВА при условии, что величина тока холостого хода скомпенсирована в три раза.

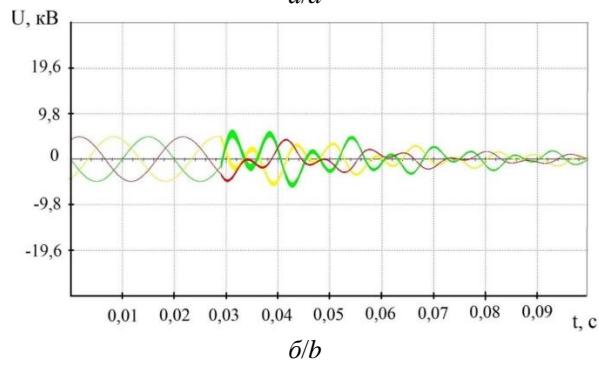
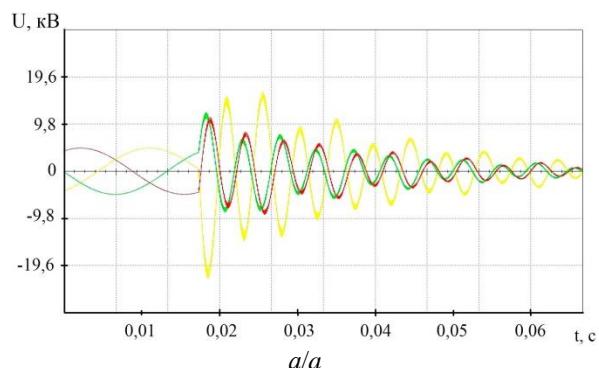


Рис. 3. Осциллограммы коммутационных перенапряжений, возникающие в первичной обмотке трансформатора мощностью 250 кВА при его отключении: а) ток холостого хода равен паспортной величине, $K_1 = 3,8$; б) ток холостого хода трансформатора скомпенсирован в 3 раза, $K_1 = 0,98$

Fig. 3. Oscillograms of switching overvoltages arising in primary winding of a transformer with rated power of 250 kVA when it is disconnected: a) no-load current is equal to rated value, $K_1 = 3,8$; b) no-load current is 3 times less than rated value, $K_1 = 0,98$

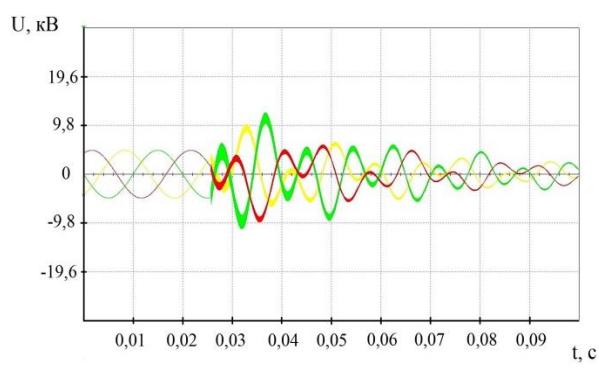


Рис. 4. Осциллограмма коммутационных перенапряжений, возникающих в первичной обмотке трансформатора мощностью 250 кВА при его отключении, при условии перекомпенсации тока холостого хода на 30 %, $K_1 = 2,13$

Fig. 4. Oscillogram of switching overvoltages arising in primary winding of a transformer with rated power of 250 kVA when it is disconnected. No-load current is overcompensated by 30 %, $K_1 = 2,13$

Из осцилограмм видно, что в переходном режиме амплитуды напряжений в фазах А, В, С после отключения трансформатора соизмеримы с амплитудами фазных напряжений до отключения трансформатора, то есть КП не возникают.

Перекомпенсация тока холостого хода трансформатора приводит к возникновению КП [20], что подтверждается осцилограммами, представленными на рис. 4, где перекомпенсация тока холостого хода трансформатора достигает 30 %. В данных условиях кратность перенапряжений составляет 2,4.

Основные результаты экспериментальных исследований

Результаты моделирования были подтверждены экспериментальными исследованиями, которые производились на силовых трансформаторах 6/0,4 кВ мощностью 250 и 630 кВА.

В экспериментах использовался прибор комплексного типа ПКК-57 для измерения тока в первичной обмотке трансформатора и коэффициента мощности. Для фиксации КП в первичной и вторичной обмотках трансформатора использовался делитель напряжения ДНЕК-10 и осциллограф Tektronix TDS. Для компенсации тока холостого хода вышеуказанных трансформаторов использовалась КУ типа УКМФ-58-04-25-1У3. Мощность установки составила 25 кВар, а шаг регулирования был равен 1 кВар.

Обработка результатов экспериментальных исследований позволила получить зависимость $K_1 = f(\cos \varphi)$. Данная зависимость, которая показывает, что при

значении « $\cos \varphi$ » больше 0,8 КП не возникают, так как кратность КП меньше 1, представлена на рис. 5.

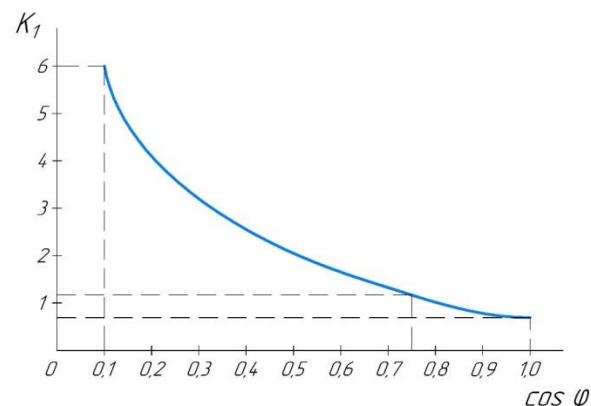


Рис. 5. Зависимость $K_1 = f(\cos \varphi)$

Fig. 5. Dependence $K_1 = f(\cos \varphi)$

На рис. 6.1–6.4 приведены осцилограммы максимальных перенапряжений, зафиксированные при отключении силового трансформатора 6/0,4 кВ мощностью 250 кВА при различных значениях коэффициента мощности в первичной обмотке.

Анализ осцилограмм, представленных на рис. 6.1–6.4, подтверждает характер изменения переходных процессов в первичной и вторичной обмотках силового трансформатора 6/0,4 кВ мощностью 250 кВА, полученных в результате моделирования отключения трансформатора от сети.

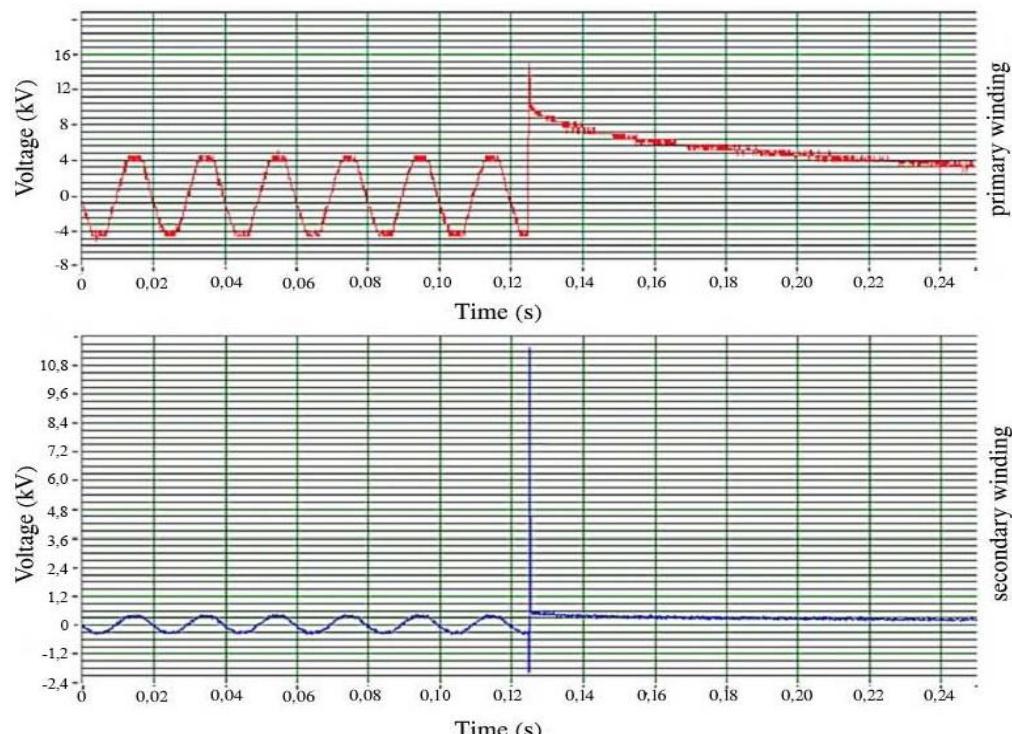


Рис. 6.1. Осцилограммы максимальных перенапряжений, зафиксированные при отключении силового трансформатора 6/0,4 кВ мощностью 250 кВА. $\cos \varphi = 0,3$; $K_1 = 3,2$; $K_2 = 35$

Fig. 6.1. Oscillograms of maximum overvoltages recorded when 6/0,4 kV power transformer with a rated power of 250 kVA is disconnected. $\cos \varphi = 0,3$; $K_1 = 3,2$; $K_2 = 35$

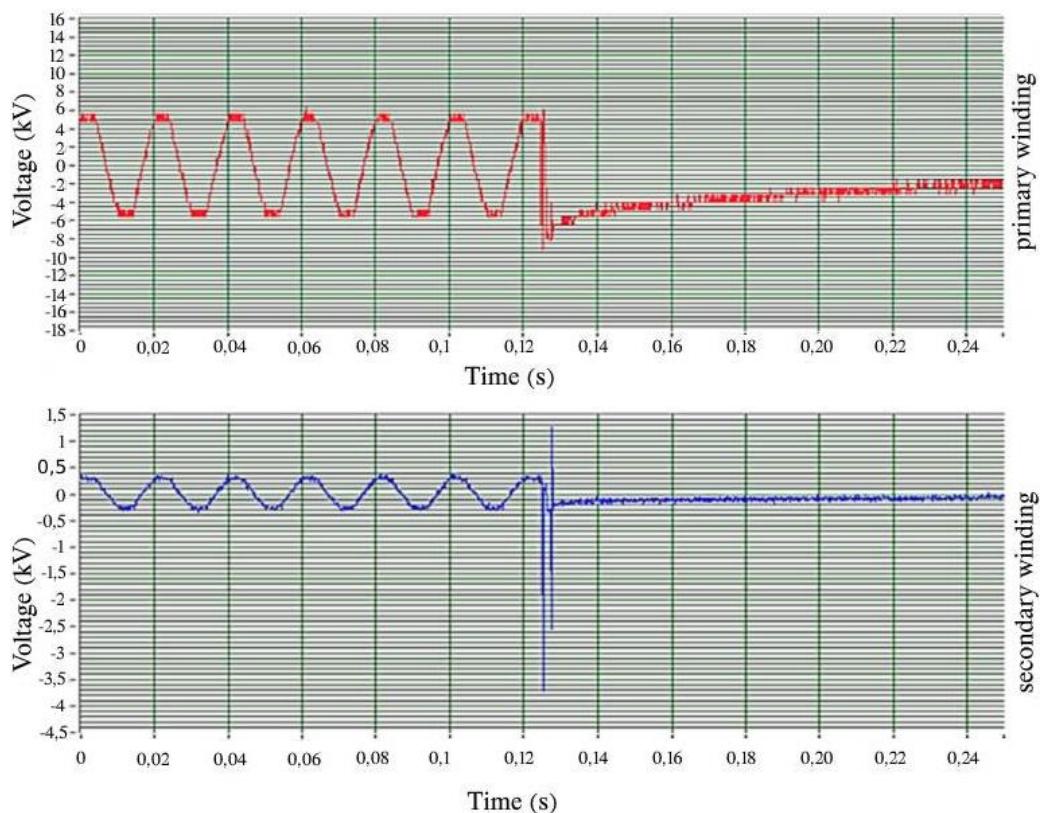


Рис. 6.2. Осциллограммы максимальных перенапряжений, зафиксированные при отключении силового трансформатора 6/0,4 кВ мощностью 250 кВА. $\cos\varphi=0,5$; $K_1=2,05$; $K_2=17$

Fig. 6.2. Oscillograms of maximum overvoltages recorded when 6/0,4 kV power transformer with a rated power of 250 kVA is disconnected. $\cos\varphi=0,5$; $K_1=2,05$; $K_2=17$

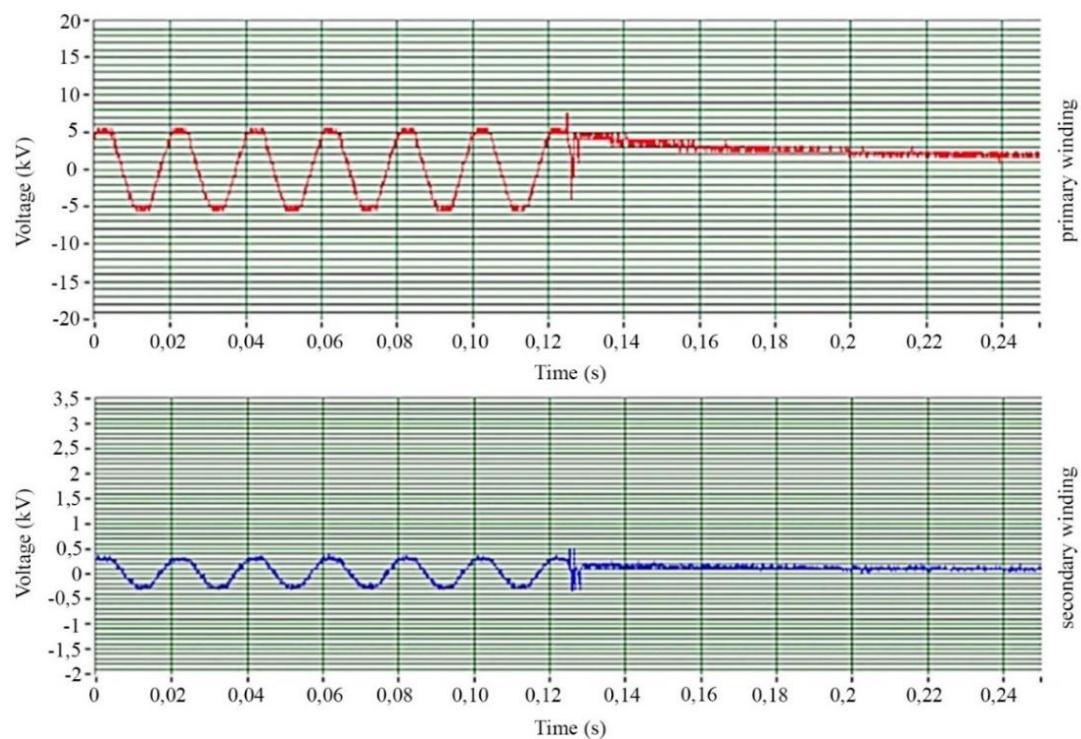


Рис. 6.3. Осциллограммы максимальных перенапряжений, зафиксированные при отключении силового трансформатора 6/0,4 кВ мощностью 250 кВА. $\cos\varphi=0,75$; $K_1=1,3$; $K_2=1,5$

Fig. 6.3. Oscillograms of maximum overvoltages recorded when 6/0,4 kV power transformer with a rated power of 250 kVA is disconnected. $\cos\varphi=0,75$; $K_1=1,3$; $K_2=1,5$

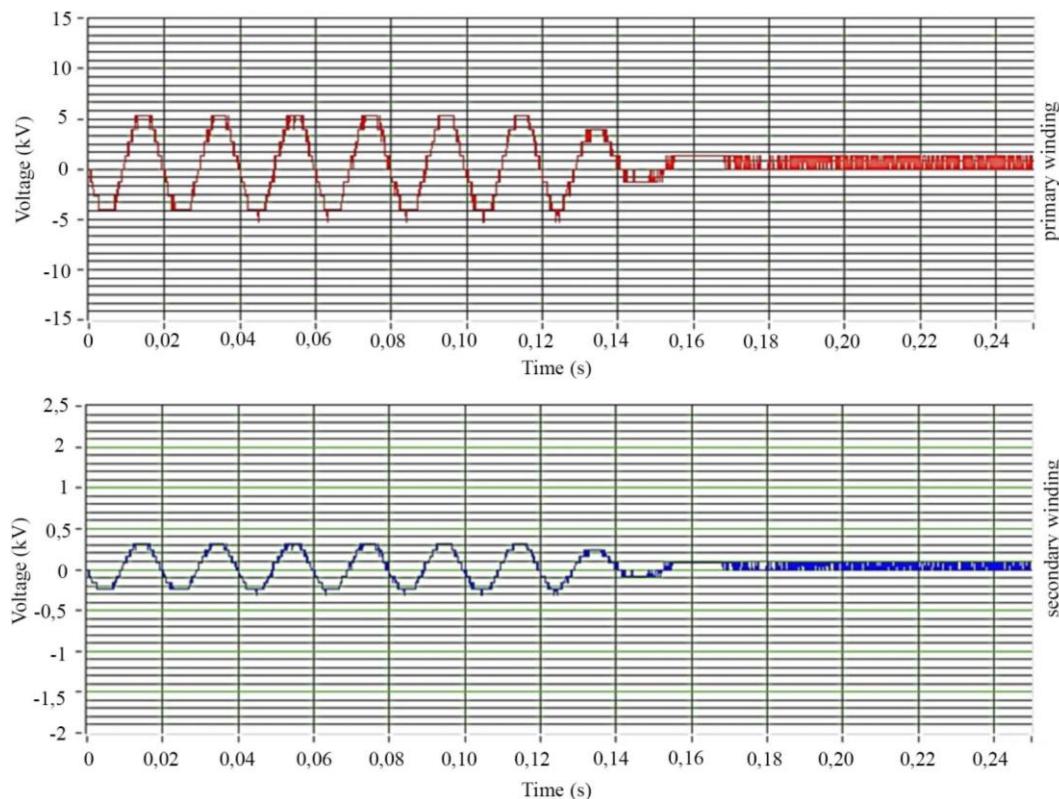


Рис. 6.4. Осциллограммы максимальных перенапряжений, зафиксированные при отключении силового трансформатора 6/0,4 кВ мощностью 250 кВА. $\cos\varphi=0,92-0,96$; $K_1=0,75$; $K_2=0,75$

Fig. 6.4. Oscillograms of maximum overvoltages recorded when 6/0,4 kV power transformer with a rated power of 250 kVA is disconnected. $\cos\varphi=0,92-0,96$; $K_1=0,75$; $K_2=0,75$

Следовательно, подтверждается гипотеза влияния компенсации РМ на величину перенапряжений, возникающих при отключении трансформатора без нагрузки. Исходя из этого, КУ, подключенные к вторичной обмотке силовых трансформаторов, можно использовать как для компенсации РМ, так и для защиты трансформаторов от КП.

Одновременная компенсация РМ и подавление КП в сетях промышленных предприятий

Рассмотрим применение метода одновременной компенсации РМ и подавления КП на базе КУ в электрических сетях промышленных предприятий.

Нагрузки электрических сетей промышленных предприятий в основном состоят из трехфазных электроприемников. Таким образом, распределение нагрузки относительно фаз сети в электрических сетях промышленных предприятий происходит симметрично (равномерно).

Наиболее распространенными средствами компенсации РМ в сетях промышленных предприятий являются автоматически регулируемые КУ с симметричной компенсацией по фазам сети и компенсаторы на основе широтно-импульсной модуляции, известные как активные фильтры. Однако активные фильтры имеют большую себестоимость в сравнении с КУ и являются источниками ВГ, что делает их менее предпочтительными в применении для задачи компенсации РМ.

Существующие высоковольтные КУ являются низкоэффективными по следующим причинам:

- количество ступеней регулирования не более трех (при ступенчатом регулировании);
- высокая стоимость высоковольтных конденсаторов и высоковольтных вакуумных контакторов;
- преждевременный выход из строя КУ из-за влияния ВГ (при тиристорном регулировании).

Было установлено, что силовой трансформатор передаёт емкостную составляющую РМ в сеть ВН при подключении КУ к обмотке НН, тем самым производится компенсация РМ в этой сети и коэффициент мощности доводится до установленных допустимых значений. В результате чего становится возможным использование низковольтных конденсаторов и надежных низковольтных быстродействующих малогабаритных контакторов для компенсации РМ в высоковольтных сетях. Использование низковольтной аппаратуры взамен высоковольтной позволяет значительно снизить затраты на компенсацию РМ в сетях промышленных предприятий.

Основной причиной выхода из строя КУ является термическое разрушение конденсаторов из-за протекания токов высших гармоник. Исследования показали, что силовые трансформаторы, мощность которых не превышает значение в 1000 кВА, обладают высокой степенью подавления ВГ. В результате при подключении КУ к обмотке НН силового трансформатора мощностью до 1000 кВА повышается надежность

эксплуатации КУ, за счёт подавления ВГ трансформатором.

Также принцип компенсации РМ в высоковольтной сети за счёт КУ, подключенной к обмотке НН силового трансформатора, соответствует условию эффективного подавления КП за счёт снижения среза тока в выключателе и обмотке ВН трансформатора. Для исключения условий возникновения КП необходимо иметь постоянно включенную КУ, подключенную к обмотке НН трансформатора, которая будет обеспечивать «cosφ» в первичной обмотке трансформатора больше значения 0,92.

На рис. 7 представлена модернизированная КУ, которая будет осуществлять одновременную эффективную компенсацию РМ и подавление КП в высоковольтных сетях промышленных предприятий при одновременном обеспечении высокой надежности КУ и снижении её себестоимости.

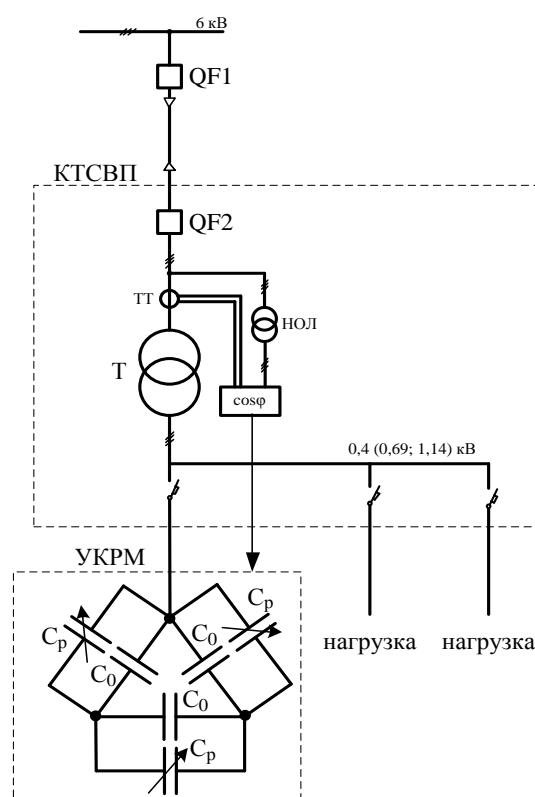


Рис. 7. Схема модернизированной автоматически регулируемой КУ для использования в сетях промышленных предприятий, предназначенной для компенсации РМ и подавления КП, где C_p – регулируемая ёмкость, C_0 – постоянная ёмкость

Fig. 7. Scheme of modernized automatic capacitor unit for use in networks of industrial enterprises, designed to compensate the reactive power and suppress switching overvoltage, where C_p – regulate capacity, C_0 – constant capacity

Одновременная компенсация РМ и подавление КП в городских сетях

Рассмотрим принцип одновременной компенсации РМ и подавления КП применительно к городским электрическим сетям.

Городские сети напряжением до 1000 В эксплуатируются с глухозаземленным режимом нейтрали. Большинство электроприемников в таких сетях – однофазные нагрузки, в связи с этим распределение электрических нагрузок происходит несимметрично или неравномерно относительно фаз сети.

В данных условиях использование КУ с симметричной компенсацией по фазам сети оказывается неэффективным ввиду того, что на одной из фаз может быть достигнута полная компенсация РМ, а на двух других появятся режимы «недокомпенсации» и/или «перекомпенсации» из-за разной величины потребления РМ фазами сети.

В [21] был предложен метод и устройство независимой пофазной компенсации РМ, заключающийся в целенаправленной компенсации РМ в отдельных фазах сети без воздействия на другие.

Устройство независимой пофазной компенсации РМ содержит автоматически регулируемые конденсаторы, подключенные параллельно в каждой фазе сети и соединенные по схеме «звезда» с нулевым проводом. Исходя из замеров коэффициента мощности, производимых отдельно для каждой фазы сети, конденсаторы генерируют необходимую РМ в каждую фазу сети индивидуально.

Из-за неравномерного распределения нагрузки по фазам сети появляются несбалансированные составляющие тока обратной и нулевой последовательности, в результате чего величина тока в нейтральном проводе может превышать величину токов в фазах сети, что может привести к термическому разрушению нейтрального провода. Термическое разрушение нейтрального провода в свою очередь приводит к перекосу фазных напряжений, которое оказывает крайне негативное влияние на электроприборы, подключенные к электросети, в частности может привести к выходу из строя различного электрооборудования, используемого в быту.

Благодаря эффективной независимой компенсации РМ по фазам низковольтной сети снижается ток в нейтральном проводе, так как снижаются токи нулевой и обратной последовательности. Таким образом, при внедрении пофазной компенсации РМ наряду с повышением эффективности использования электроэнергии также повышается надежность электрической сети.

Наилучший результат компенсации РМ достигается при расположении КУ в непосредственной близости от электроприемников с низким коэффициентом мощности. Рациональным решением для городских электрических сетей низкого класса напряжения является расположение КУ на вводах жилых и муниципальных зданий.

Протяженность линий электросети от электроприемников до трансформаторной подстанции (ТП) в городской среде может быть значительной. В связи с чем для обеспечения одновременной эффективной компенсации РМ и подавления КП может быть использован принцип, проиллюстрированный на рис. 8, где 1 – нерегулируемая постоянно включенная КУ, 2 – КУ с автоматически регулируемой ёмкостью для пофазной компенсации РМ, 3 – регуляторы-измерители.

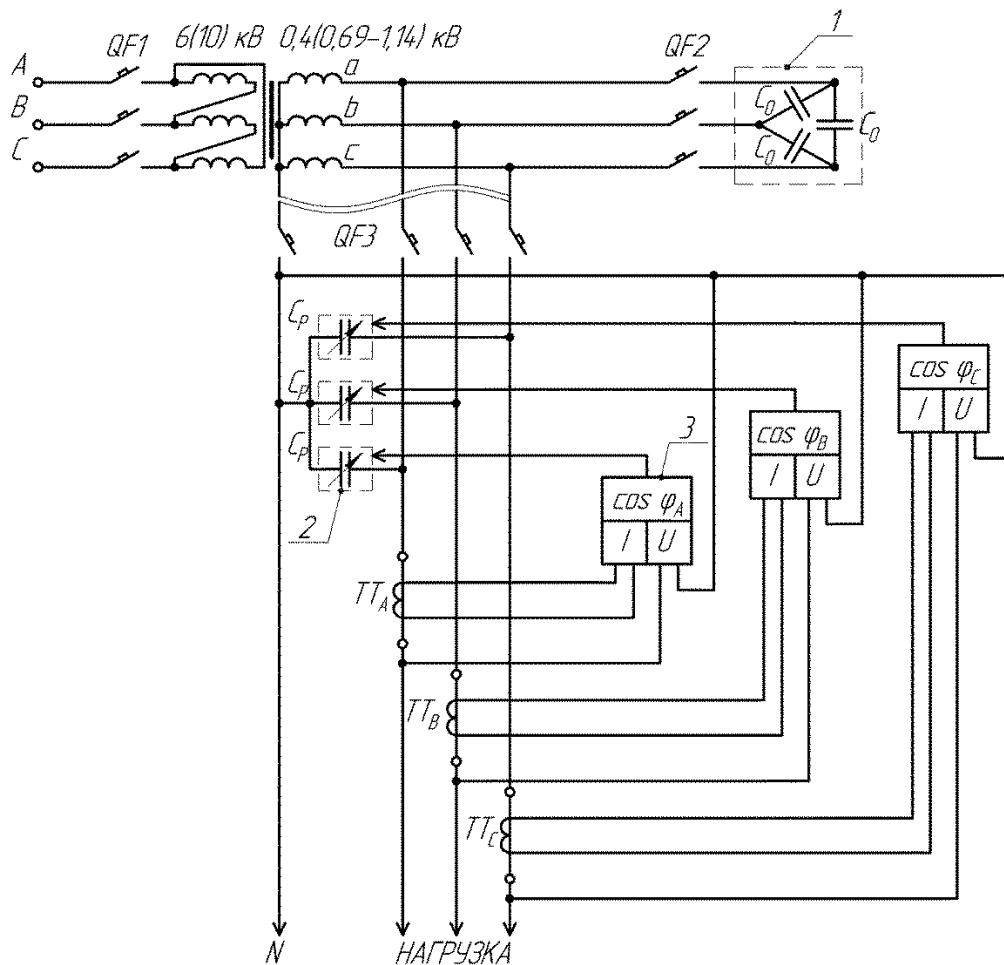


Рис. 8. Принцип одновременной компенсации РМ и подавления КП в городских электрических сетях на базе устройств пофазной компенсации

Fig. 8. Principle of simultaneous compensation of reactive power and suppression of switching overvoltage in residential electric networks based on devices for individual phase compensation of reactive power

Данный принцип предполагает внедрение КУ с пофазной независимой компенсацией РМ на вводы жилых и муниципальных зданий для эффективной компенсации РМ в городской среде и повышения надежности электрической сети за счет снижения тока в нейтральном проводе. Кроме того, на ТП со стороны обмотки НН силового трансформатора для обеспечения эффективного подавления КП, возникающих при коммутации трансформатора, предполагается внедрение нерегулируемой постоянно включенной КУ с симметричной компенсацией по фазам, ёмкость которой выбирается исходя из необходимого снижения величины тока холостого хода трансформатора.

Таким образом, в городских электрических сетях напряжением до 1000 В будет обеспечиваться одновременная эффективная компенсация РМ и подавление КП при коммутации силового трансформатора, в случае переключения линии на питание от другой ТП во время аварийной ситуации, при проведении планово-предупредительного ремонта и прочих случаях, при которых требуется коммутация силового трансформатора.

Сравнительный анализ устройств ограничения перенапряжений, возникающих при коммутации силовых трансформаторов

Для выявления наиболее эффективного средства для защиты силовых трансформаторов от КП, возникающих при коммутации силового трансформатора, проведем анализ и сравнение существующих средств защиты от КП с предлагаемым в данной статье решением, заключающимся в использовании КУ, предназначенных для компенсации РМ, в качестве средства для ограничения КП. Стоит отметить что встречаются случаи, когда силовые трансформаторы эксплуатируются вовсе без защиты от КП.

В настоящее время для защиты силовых трансформаторов от КП широко используются ОПН. ОПН оказывается не всегда эффективным. В работе ОПН при определенной частоте коммутационного импульса наблюдается зона замирания, в которой ОПН не работает. Также ОПН обладают низкой термической устойчивостью в режиме ОЗЗ, это может привести к их термическому разрушению и выходу из строя. ОПН не влияют на величину и характер тока ОЗЗ.

Также в меньшей степени используются устройства на базе RC-цепей, такие как RC-ограничители и RC-гасители [22].

RC-ограничители – это устройства, в конструкции которых используются RC-цепи, собранные по схеме звезда с заземленной нейтральной точкой. RC-ограничители оказывают влияние на величину тока ОЗЗ, что может привести к ухудшению условий электробезопасности, а также, возможно, потребуется изменение режима нейтрали сети. В работе RC-ограничителя зоны замирания не наблюдается.

RC-гасители – это устройства, в конструкции которых используются RC-цепи, собранные по схеме звезда с изолированной нейтральной точкой или по схеме треугольник. Преимущество RC-гасителей над RC-ограничителями заключается в отсутствии влияния на величину и характер тока ОЗЗ.

Устройства компенсации реактивной мощности (УКРМ) на базе конденсаторных установок, подключенные к низковольтной обмотке силового трансформатора, исключают условия для возникновения КП в обмотке высокого напряжения из-за снижения величины среза тока при отключении трансформаторов. Данный эффект наблюдается, если коэффициент мощности в любом режиме работы трансформатора превышает значение 0,92. Кроме этого, УКРМ не влияют на величину и характер тока ОЗЗ в сети 10 кВ, так как конденсаторы подключаются к обмотке НН.

Эффективность устройств, предназначенных для защиты силовых трансформаторов от КП, оценивалась на основе метода относительных критериев [23].

Количество анализируемых устройств определяет предельное значение каждого критерия. В статье рассматривается четыре устройства, следовательно, максимальная величина критерия будет равна 4, а минимальная 1. При отрицательном воздействии определенных условий на работу устройств значение критерия будет минимальным. При отсутствии влияния определенных условий на работу устройств величина критерия будет иметь максимальное значение, а частичное влияние оценивается величиной критерия, равной от 2 до 3.

Результирующее значение относительной величины рассматриваемых критериев рассчитывается согласно выражению

$$K_{\text{и}} = \prod_{i=1}^n K_i,$$

где K_i – величина рассматриваемого критерия.

Отметим, что не все критерии оказывают влияние на функционирование устройства, а именно масса и вес устройства.

Исходя из этого конечная величина функционального критерия рассчитывается по формуле

$$K_{\phi} = \prod_{i=1}^n K_{i\phi},$$

где $K_{i\phi}$ – величина конкретного функционального критерия.

Значение относительного критерия эффективности находится по формуле

$$K_{\phi} = \frac{K_{\phi}}{K_{\text{и}}}.$$

Устройства с наибольшим значением относительного критерия эффективности будут наиболее эффективно осуществлять защиту силовых трансформаторов от КП. Эффективность одного устройства по отношению к другому оценивалась согласно формуле

$$\Phi = \frac{K_{\phi j}}{K_{\phi y}},$$

где $K_{\phi j}$ и $K_{\phi y}$ – относительные критерии эффективности каждого из рассмотренных устройств в сравнении друг с другом.

В табл. 1, 2 приведены результаты анализа эффективности вышеперечисленных средств защиты от КП.

Оценим эффективность каждого устройства относительно остальных, пронумеровав их следующим образом: 1 – ОПН, 2 – RC-ограничитель, 3 – RC-гаситель, 4 – УКРМ.

$$\begin{aligned} \Phi_{4-3} &= 0,333/0,25 = 1,33; \quad \Phi_{3-4} = 0,25/0,33 = 0,75; \\ \Phi_{4-2} &= 0,333/0,1667 = 2; \quad \Phi_{3-2} = 0,25/0,1667 = 1,5; \\ \Phi_{4-1} &= 0,333/0,0625 = 5,33; \quad \Phi_{3-1} = 0,25/0,0625 = 4; \\ \Phi_{2-4} &= 0,1667/0,333 = 0,5; \quad \Phi_{1-4} = 0,0625/0,33 = 0,19; \\ \Phi_{2-3} &= 0,1667/0,25 = 0,67; \quad \Phi_{1-3} = 0,0625/0,25 = 0,25; \\ \Phi_{2-1} &= 0,1667/0,0625 = 2,67; \quad \Phi_{1-2} = 0,0625/0,1667 = 0,37. \end{aligned}$$

Проанализировав значения относительных критериев эффективности каждого устройства и сопоставив их между собой, можно прийти к выводу, что наименее эффективным средством для ограничения КП, возникающих при коммутации силового трансформатора, будет ОПН, а наиболее эффективным – УКРМ. Так, эффективность УКРМ будет больше на 33 % эффективности RC-гасителя, на 100 % эффективности RC-ограничителя, на 433 % эффективности ОПН. Стоит отметить, что относительная эффективность УКРМ будет выше остальных устройств даже при том, что значение эффективности его массогабаритного показателя будет ниже, чем у остальных устройств.

Таким образом, можно сделать вывод, что для эффективного ограничения КП, возникающих при коммутации силовых трансформаторов, наиболее рационально будет использовать УКРМ, которые подключаются к обмотке низкого напряжения силового трансформатора.

Выводы

1. В достаточной мере совпадающие результаты компьютерного моделирования и экспериментальных исследований показывают, что для ликвидации условий возникновения перенапряжений при коммутации трансформаторов 6 (10)/0,4 кВ могут быть использованы конденсаторные установки, это позволит повысить надежность и эффективность системы электроснабжения в целом.

Таблица 1. Эффективность устройств защиты от КП (ОПН, RC-ограничитель)

Table 1. Surge protection devices efficiency (Surge arrester, Snubber circuit with grounded neutral point)

Критерий/Criterion	Тип устройства/Device type			
	ОПН (1)/surge arresters (1)		RC-ограничитель (2) Snubber circuit with grounded neutral point (2)	
	Величина критерия Criterion value	O.B.K. ¹ R.V.C. ¹	Величина критерия Criterion value	O.B.K. ¹ R.V.C. ¹
Уровень ограничения КП Restriction level of switching overvoltage	(2,4–3,2) U_H	1	(1,6–1,8) U_H	2
Термическая устойчивость в нормальном режиме Thermal stability in normal operation	Термически устойчив Thermally stable	2	Термически устойчив при отсутствии ВГ Thermally stable in absence of higher current harmonics	1
Термическая устойчивость в режиме ОЗЗ Thermal stability in single-phase ground fault mode	Высокая вероятность термического разрушения ² High probability of thermal failure ²	1	Термически устойчив при отсутствии ВГ тока Thermally stable in absence of higher current harmonics	2
Влияние частоты КИ на работу устройства Influence of frequency of switching impulse on device	При $f_{ki} > 45\text{кГц}$ «зона замирания» At $f_{ki} > 45\text{kHz}$ non-working zone	1	Не влияет Does not affect	2
Влияние ВГ тока на работу устройства Influence of higher current harmonics on operation of device	Не влияет Does not affect		Может вызывать термическое разрушение Can cause thermal failure	1
Влияние устройства на величину тока ОЗЗ Influence of device on current value of a single-phase ground fault	Не влияет Does not affect	4	Одно устройство увеличивает емкостной ток ОЗЗ на 0,5–0,8 А Device increases capacitive current	1
Масса основного элемента, кг Base weight, kg	(1–1,2)	4	12	2
Высота, длина, ширина, диаметр, мм Height, length, width, diameter, mm	h=150 мм; width=(80–100)	4	240×160×120	3
Значение K_{μ}/K_{μ} value	512		48	
Значение K_{ϕ}/K_{ϕ} value	32		8	
Значение $K_{\vartheta}/K_{\vartheta}$ value	0,0625		0,1667	

Примечание: 1 – относительная величина критерия.

Note: 1 – relative value of criterion.

Таблица 2. Эффективность устройств защиты от КП (RC-гаситель, устройства для компенсации РМ)

Table 2. Surge protection devices efficiency (Snubber circuit with isolated neutral point, Devices for compensation of reactive power)

Критерий/Criterion	Тип устройства/Device type			
	RC-гаситель (3) Snubber circuit with isolated neutral point (3)		УКРМ (4) Devices for reactive power compensation (4)	
	Величина критерия Criterion value	O.B.K. ¹ R.V.C. ¹	Величина критерия Criterion value	O.B.K. ¹ R.V.C. ¹
Уровень ограничения КП Restriction level of switching overvoltage	(1,5–1,75) U_H	3	(1,5–1,75) U_H	3
Термическая устойчивость в нормальном режиме Thermal stability in normal operation	Термически устойчив Thermally stable	4	Термически устойчив Thermally stable	4
Термическая устойчивость в режиме ОЗЗ Thermal stability in single-phase ground fault mode	Термически устойчив Thermally stable	3	Термически устойчив Thermally stable	3
Влияние частоты КИ на работу устройства Influence of switching impulse frequency on device operation	Не влияет Does not affect	3	Не влияет Does not affect	3
Влияние ВГ тока на работу устройства Influence of higher current harmonics on device operation	Может вызывать термическое разрушение Can cause thermal failure	3	Может вызывать термическое разрушение Can cause thermal failure	3
Влияние на величину тока ОЗЗ Influence of a single-phase ground fault on current value	Не влияет Does not affect	4	Не влияет Does not affect	4
Масса основного элемента, кг Base weight, kg	12	2	12	2
Высота, длина, ширина, диаметр, мм Height, length, width, diameter, mm	270×180×120	2	270×180×120	2
Значение K_{μ}/K_{μ} value	5184		4608	
Значение K_{ϕ}/K_{ϕ} value	1296		1536	
Значение $K_{\vartheta}/K_{\vartheta}$ value	0,25		0,333	

Примечание: 1 – относительная величина критерия.

Note: 1 – relative value of criterion.

2. Применительно к электрическим сетям промышленных предприятий для эффективного подавления КП необходимо использовать автоматически регулируемые конденсаторные установки с нерегулируемой первой ступенью. Ёмкость конденсаторов нерегулируемой первой ступени выбирается из условия обеспечения коэффициента мощности в первичной обмотке 0,92 и более при отсутствии нагрузки.
3. В городских электрических сетях для эффективной компенсации реактивной мощности необходимо использовать конденсаторные установки с пофазной компенсацией и располагать их на вводах муниципальных и жилых зданий. Для ограничения КП необходимо на трансформаторной подстанции располагать нерегулируемую постоянно включенную конденсаторную установку с симметричной компенсацией, ёмкость которой задается исходя из условия эффективного ограничения тока холостого хода трансформатора.
4. Ограничение коммутационных перенапряжений силового трансформатора и пофазная компенсация РМ позволяют существенно повысить надежность электрической сети.
5. Исходя из сравнительного анализа, проведенного на основе метода относительных критериев, можно заключить, что наиболее эффективным устройством для ограничения КП, появляющихся в результате коммутации силового трансформатора, является устройство для компенсации РМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилова Е.В. Совершенствование методов оценки, прогнозирования и средств ограничения коммутационных перенапряжений в системах электроснабжения 6–10 кВ: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Красноярск, 2011. – 20 с.
2. Барышников Д.В. Экспресс-методы оценки и прогнозирования коммутационных перенапряжений в системах электроснабжения 6–10 кВ промышленных предприятий: дис. ... канд. техн. наук. – Красноярск, 2010. – 144 с.
3. Кузьмин Р.С. Совершенствование методов и средств снижения однофазных замыканий на землю в распределительных сетях 6–35 кВ промышленных предприятий: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Красноярск, 2006. – 24 с.
4. The experience acquired sizing snubbers to mitigate switching transients in industrial power systems / C.S. Mardegan, D.D. Shipp, L.A.R. Melo, M.R. Santana // IEEE Transactions on Industry Applications. – 2016. – V. 52. – № 5. – P. 3644–3654.
5. Performance evaluation of online transformer internal fault detection based on transient overvoltage signals / X. Zhao, C. Yao, Z. Zhao, A. Abu-Siada // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 2017. – V. 24. – № 6. – P. 3906–3915.
6. Investigation on switching overvoltage in an offshore wind farm and its mitigation methods based on laboratory experiments / G.J. Zhou, W. Tang, Y. Xin, Q. Wu // IEEE PES Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference (APPEEC). – Kota Kinabalu, 2018. – P. 189–193.
7. Roguski A.T. Experimental investigation of the dielectric recovery strength between the separating contacts of vacuum circuit breakers // IEEE Transactions on Power Delivery. – 1989. – V. 4. – № 2. – P. 1063–1069.
8. Perkins J.F., Bhasavanich D. Vacuum switchgear application study with reference to switching surge protection // IEEE Transactions on Industry Applications. – 1983. – V. IA-19. – № 5. – P. 879–888.
9. Comparison of performance of switching technologies on E Cigre motor simulation circuit / J.D. Gibbs, D. Koch, P. Malkin, K.J. Cornick // IEEE Transactions on Power Delivery. – 1989. – V. 4. – № 3. – P. 1745–1750.
10. Telander S.H., Wilhelm M.R., Stump K.B. Surge limiters for vacuum circuit breaker switchgear // IEEE Transaction on Power Delivery. – 1987. – V. 2. – № 1. – P. 107–116.
11. Greenwood A.N., Kurtz D.R., Sofianek J.C. A guide to the application of vacuum circuit breakers // IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems. – 1971. – V. PAS-90. – № 4. – P. 1589–1597.
12. Серов В.И., Шуцкий В.И., Ягудаев Б.М. Методы и средства борьбы с замыканиями на землю в высоковольтных системах горных предприятий. – М.: Изд-во «Наука», 1985. – 136 с.
13. Шуцкий В.И. Критерии оптимизации режима изолированной нейтрали 6–10 кВ горных предприятий // Электричество. – 1984. – № 9. – С. 11–17.
14. Евдокуин Г.А., Тиллер Г. Современная вакуумная коммутационная техника для сетей среднего напряжения. – СПб.: Изд-во Сизова М.П., 2006. – 148 с.
15. Field experiments and analysis on the faults caused by switching shunt reactors using 10 kV vacuum circuit breakers / Y. Zhou, W. Tang, X. Yang, M. Yang, Y. He, W. Sima // 2018 International Conference on Power System Technology (POWERCON). – Guangzhou, 2018. – P. 3680–3685.
16. Ground fault temporary overvoltages in MV networks: evaluation and experimental tests / A. Cerretti, F.M. Gatta, A. Geri, S. Lauria, M. Maccioni, G. Valtorta // IEEE Transactions on Power Delivery. – 2012. – V. 27. – № 3. – P. 1592–1600.
17. Transient recovery voltage: a case study applied to industrial systems / G.C. De Miranda, I.A., Camargos H.F. Primo, H.T. Calenzani // 2018 Simposio Brasileiro de Sistemas Eletricos (SBSE). – Niteroi, 2018. – P. 1–5.
18. Майнагашев Р.А. Компенсация реактивной мощности за счёт использования естественных средств // Энергоэффективность систем жизнеобеспечения города: Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции. – Красноярск, 2008. – С. 106–110.
19. Майнагашев Р.А. Коммутационные перенапряжения в распределительных сетях 6 кВ шахт и рудников и способ их эффективного ограничения: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Красноярск, 2011. – 19 с.
20. Повышение эффективности компенсации реактивной мощности на основе устройств пофазной компенсации / С.В. Кузьмин, А.А. Завалов, Р.С. Кузьмин, В.А. Меньшиков // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии. – 2020. – Т. 13. – № 1. – С. 14–24.
21. Sutherland P.E. Snubber circuit design for transformers in an urban high rise office building // IEEE Transactions on Industry Applications. – 2015. – V. 51. – № 6. – P. 4347–4356.
22. Леман Э. Теория точечного оценивания. – М.: Наука, 1991. – 448 с.

Поступила 01.03.2021 г.

Информация об авторах

Кузьмин Р.С., кандидат технических наук, доцент кафедры электрификации горно-металлургического производства Сибирского федерального университета.

Завалов А.А., аспирант кафедры электрификации горно-металлургического производства Сибирского федерального университета.

Майнагашев Р.А., кандидат технических наук, доцент кафедры электрификации горно-металлургического производства Сибирского федерального университета.

Меньшиков В.А., кандидат технических наук, доцент кафедры электрификации горно-металлургического производства Сибирского федерального университета.

Кузьмин И.С., генеральный директор, ООО «ГК “Рутас”».

UDC 621.316.91; 621.316.727

INFLUENCE OF REACTIVE POWER COMPENSATION ON OVERVOLTAGES VALUE WHEN SWITCHING POWER TRANSFORMERS

Roman S. Kuzmin¹,
pomanich2013@mail.ru

Artem A. Zavalov¹,
zavalovartem@mail.ru

Roman A. Mainagashov¹,
majnagashev@yandex.ru

Vitalii A. Menshikov¹,
menshikov_va@mail.ru

Ilya S. Kuzmin²,
r1ml@inbox.ru

¹ Siberian Federal University,
3, Vuzovsky street, Krasnoyarsk, 660025, Russia.

² Research and Production Enterprise «Rutas» LLC,
2zh, of. 2-09, Academician Vavilov street, Krasnoyarsk, 660064, Russia.

The relevance of the research arises from the need to develop technical solutions to limit switching overvoltages that occur when switching power transformers and effective compensation of reactive power.

The main aim of the research is to study the influence of reactive power compensation on value of switching overvoltages when switching power transformers 6 (10)/0,4 kV and substantiation of the most effective means of protecting power transformers from switching overvoltages.

Objects: transformers with a rated power of 250, 400, 630 and 1000 kVA; vacuum circuit-breaker; individual phase compensation devices.

Methods. Instrumental-oscillographic, simulation of transient processes of phase voltages was performed in MultiSim.

Results. The authors have analyzed the efficiency of existing protection equipment against switching overvoltages arising during switching of power transformers 6 (10)/0,4 kV. Computer simulation of influence of reactive power compensation on switching overvoltage value was performed. To confirm the simulation results, experimental studies were performed. The oscillograms of switching overvoltages that occur when a power transformer with rated power of 250 kVA is disconnected are shown. It was established that devices designed for reactive power compensation can be successfully used to suppress switching overvoltages when switching power transformers, provided that, these devices are connected to the low voltage winding of the transformer. In residential electric networks for effective compensation of reactive power it is proposed to use capacitor units with individual phase compensation and to place them on the input bus of municipal and residential buildings. For suppression of switching overvoltages in residential electric networks, it is necessary to introduce a capacitor unit with symmetrical unregulated compensation at transformer substations.

Key words:

Reactive power, power factor, switching overvoltages, vacuum circuit breaker, individual phase compensation, chopping current, capacitor unit, power reducing transformer.

REFERENCES

1. Gavrilova E.V. *Sovershenstvovanie metodov otsenki, prognozirovaniya i sredstv ograniceniya kommutatsionnykh perenapryazheniy v sistemakh elektrosnabzheniya 6–10 kV*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Improving assessment methods, predicting and means of limiting switching overvoltages in power supply systems of 6–10 kV]. Cand. Diss. Abstract]. Krasnoyarsk, 2011. 20 p.
2. Baryshnikov D.V. *Ekspress-metody otsenki i prognozirovaniya kommutatsionnykh perenapryazheniy v sistemakh elektrosnabzheniya 6–10 kV promyshlennyykh predpriyatiy*. Dis. Kand. nauk [Express-methods for assessing and predicting switching overvoltages in 6–10 kV power supply systems of industrial enterprises. Cand. Diss.]. Krasnoyarsk, 2010. 144 p.
3. Kuzmin R.S. *Sovershenstvovanie metodov i sredstv snizheniya odnofaznykh zamykanii na zemlyu v raspredelitelnykh setyakh 6–35 kV promyshlennyykh predpriyatiy*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Improving methods and means of reducing single-phase earth faults in 6–35 kV distribution networks of industrial enterprises. Cand. Diss. Abstract]. Krasnoyarsk, 2006. 24 p.
4. Mardegan C.S., Shipp D.D., Melo L.A.R., Santana M.R. The experience acquired sizing snubbers to mitigate switching transients in industrial power systems. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2016, vol. 52, no. 5, pp. 3644–3654.
5. Zhao X., Yao C., Zhao Z., Abu-Siada A. Performance evaluation of online transformer internal fault detection based on transient overvoltage signals. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2017, vol. 24, no. 6, pp. 3906–3915.
6. Zhou G.J., Tang W., Xin Y., Wu Q. Investigation on switching overvoltage in an offshore wind farm and its mitigation methods based on laboratory experiments. *IEEE PES Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference (APPEEC)*. Kota Kinabalu, Malaysia, 2018. pp. 189–193.
7. Roguski A.T. Experimental investigation of the dielectric recovery strength between the separating contacts of vacuum circuit breakers. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 1989, vol. 4, no. 2, pp. 1063–1069.
8. Perkins J.F., Bhasavanich D. Vacuum switchgear application study with reference to switching surge protection. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 1983, vol. IA-19, no. 5, pp. 879–888.
9. Gibbs J.D., Koch D., Malkin P., Cornick K.J. Comparison of performance of switching technologies on E Cigre motor simulation circuit. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 1989, vol. 4, no. 3, pp. 1745–1750.
10. Telander S.H., Wilhelm M.R., Stump K.B. Surge limiters for vacuum circuit breaker switchgear. *IEEE Transaction on Power Delivery*, 1987, vol. 2, no. 1, pp. 107–116.

11. Greenwood A.N., Kurtz D.R., Sofianek J.C. A guide to the application of vacuum circuit breakers. *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, 1971, vol. PAS-90, no. 4, pp. 1589–1597.
12. Serov V.I., Shutsky V.I., Yagudaev B.M. *Metody i sredstva borby s zamykaniyami na zemlyu v vysokovoltnykh sistemakh gornykh predpriyatiy* [Methods and means of combating earth faults in high-voltage systems of mining enterprises]. Moscow, Nauka Publ., 1985. 136 p.
13. Shutsky V.I. *Kriterii optimizatsii rezhma izolirovannoy neytralni 6–10 kV gornykh predpriyaty* [Criteria for optimizing the isolated 6–10 kV neutral mode of mining enterprises]. Elektrichestvo, 1984, vol. 9, pp. 11–17.
14. Evdokunin G.A., Tiller G. *Sovremennaya vakuumnaya kommutatsionnaya tekhnika dlya setey srednego naryazheniya* [Modern vacuum switching technology for medium voltage networks]. St.-Petersburg, Sizov M.P. Publ., 2006. 148 p.
15. Zhou Y., Tang W., Yang X., Yang M., He Y., Sima W. Field experiments and analysis on the faults caused by switching shunt reactors using 10 kV vacuum circuit breakers. 2018 International Conference on Power System Technology (POWERCON). Guangzhou, China, 2018. pp. 3680–3685.
16. Cerretti A., Gatta F.M., Geri A., Lauria S., Maccioni M., Valtorta G. Ground fault temporary overvoltages in MV networks: evaluation and experimental tests. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 2012, vol. 27, no. 3, pp. 1592–1600.
17. De Miranda G.C., Camargos I.A., Primo H.F., Calenzani H.T. Transient recovery voltage: a case study applied to industrial systems. *2018 Simposio Brasileiro de Sistemas Eletricos (SBSE)*. Niterói, Brazil, 2018. pp. 1–5.
18. Maynagashev R.A. Kompensatsiya reaktivnoy moshchnosti za schet ispolzovaniya estestvennykh sredstv [Reactive power compensation through use of natural resources]. *Energoeffektivnost sistem zhizneobespecheniya goroda. Materialy IX Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Energy Efficiency of City Life Support Systems. Materials of the IX All-Russian Scientific and Practical Conference]. Krasnoyarsk, 2008. pp. 106–110.
19. Maynagashev R.A. *Kommutatsionnye perenapryazheniya v raspredelitelnykh setyakh 6 kV shakht i rudnikov i sposob ikh effektivnogo ograniceniya*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Switching overvoltages in distribution 6 kV networks of mines and the way to effectively limit them. Cand. Diss. Abstract]. Krasnoyarsk, 2011. 19 p.
20. Kuzmin S.V., Zavalov A.A., Kuzmin R.S., Menshikov V.A. Increase of reactive power compensation efficiency on the basis of individual phase compensation devices. *Journal of Siberian Federal University Engineering & Technologies*, 2020, vol. 13, no. 1, pp. 14–24. In Rus.
21. Sutherland P.E. Snubber circuit design for transformers in an urban high rise office building. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2015, vol. 51, no. 6, pp. 4347–4356.
22. Leman E. *Teoriya tochechnogo otsenivaniya* [Relative criteria theory]. Moscow, Nauka Publ., 1991. 448 p.

Received: 1 March 2021.

Information about the authors

- Roman S. Kuzmin**, Cand. Sc., associate professor, Siberian Federal University.
- Artem A. Zavalov**, postgraduate student, Siberian Federal University.
- Roman A. Mainagashev**, Cand. Sc., associate professor, Siberian Federal University.
- Vitalii A. Menshikov**, Cand. Sc., associate professor, Siberian Federal University.
- Ilya S. Kuzmin**, chief executive officer, Group of companies «Rutas».

УДК 622.24.06

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОПОЛИМЕРНЫХ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ПЛАСТОВЫХ ВОД ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Буглов Николай Александрович¹,
bna@istu.edu

Аверкина Елена Владимировна¹,
averkina.l@yandex.ru

Устюжанин Александр Олегович¹,
al.ust7@yandex.ru

Красинская Анастасия Сергеевна²,
krasinskaya_as@irkutskoil.ru

¹ Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

² ООО «ИНК-СЕРВИС»,
Россия, 664007, г. Иркутск, ул. Октябрьской Революции, 24А.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью полезного использования попутно добываемых с нефтью пластовых вод в качестве основы для приготовления минерализованных соленасыщенных буровых растворов при бурении на месторождениях Восточной Сибири.

Цель: исследовать и предложить полимерные системы буровых растворов на основе пластовых вод Восточной Сибири.

Объекты: пластовая вода Даниловского и Ичединского нефтегазоконденсатных месторождений, рецептуры и компоненты современных систем полимерных буровых растворов.

Методы: инструментальные методы определения параметров буровых растворов по ГОСТ 33213-2014 и РД 39-00147001-773-2004 (фильтрационные и реологические свойства); описание образцов, сравнение характеристик с растворами-аналогами.

Результаты. Изучены и описаны физико-химические характеристики пластовых вод; приготовлены полимерные системы буровых растворов на основе чистой и разбавленной пластовой водой; проведены сравнительные исследования приготовленных растворов с растворами, применяющимися в настоящее время при строительстве скважин в Восточной Сибири; представлена описательная характеристика растворов и выдвинуты теории по взаимодействию используемых реагентов с пластовой водой. Установлено, что за счет высокого содержания хлоридов кальция и магния в пластовой воде процесс растворения полимерных реагентов может приостанавливаться, что приводит к полной потере всех вязкостных, фильтрационных и реологических свойств буровых растворов; содержание в пластовой воде в достаточном количестве магния ($\geq 10 \text{ г/л}$) гарантирует получение гидрогель-магниевых буровых растворов; применение попутных пластовых вод позволит снизить материальные и временные затраты, связанные с насыщением раствора на поверхности, одновременно предупредить карбонатное образование и в значительной степени предотвратить растворимость соленосных пород.

Ключевые слова:

Пластовая вода, гидроминеральное сырье, минерализация, буровой раствор, соленасыщенный буровой раствор, Ярактинское месторождение, промывочная жидкость, Восточная Сибирь.

Введение

Высокие темпы добычи углеводородного сырья приводят к неизбежному росту извлекаемой попутной пластовой воды. Обычно она занимает пониженные зоны продуктивных горизонтов, а в отдельных случаях может присутствовать как самостоятельная гидрологическая структура. Пластовая вода всегда содержиться в скважинной продукции и в некоторых случаях может составлять даже 95–99 % от ее объема.

Состав пластовых вод зависит от геологического возраста и химических свойств вмещающих пород, а также углеводородного сырья. Поэтому они, как в пределах одной нефтяной или газовой залежи, так и для месторождений, имеют существенные различия в количественном содержании и химическом составе растворенных минеральных солей, газов и полезного ископаемого.

Изменяются характеристики пластовых вод и по мере разработки залежи, а также снижения давления,

температуры и контакта с другими пластовыми водами. Все это происходит в процессе добычи нефти и приводит к дегазации и к нарушению ионных равновесий. Помимо макрокомпонентов, таких как Na, K, Ca, Mg, в пластовых водах присутствуют достаточно редкие микрокомпоненты Sr, Rb, I, Br, Li и другие.

Значительными запасами пластовых вод обладает Восточно-Сибирская артезианская область, в состав которой входит Ангаро-Ленский бассейн. Район данных гидрологических структур совмещен с нефтегазоносным комплексом Восточной Сибири, в частности, с месторождениями углеводородного сырья, такими как: Ярактинское, Верхнечонское, Ковыктинское, Даниловское, Марковское, Ичединское и др.

Осадочная толща в пределах месторождений довольно отчетливо представлена тремя гидрологическими формациями: подсолевой, соленосной (галогенной) и надсолевой. В их составе, по классифика-

ции Е.В. Пиннекера, основанной на степени минерализации, можно выделить следующие типы подземных вод: слабые – до 150 г/л; крепкие – 150–320 г/л; весьма крепкие – 320–500 г/л, предельно насыщенные – более 500 г/л [1].

В последние годы вызывает большой практический интерес вопрос их широкого применения в производственных процессах нефтегазовых компаний. Использование попутно добываемых высокоминерализованных пластовых вод является весьма актуальным и перспективным для энергетической отрасли. В настоящее время они активно используются при закачивании в продуктивный горизонт с целью поддержания пластового давления, а также при консервации и глушении скважин. Кроме того, это гидроминеральное сырье может являться источником для извлечения ценных микрокомпонентов (Li, Br, I и др.) [2], соли и рассматриваться в качестве основы для приготовления буровых растворов.

В настоящей статье мы обратим внимание на последнее предложение как одно из действительно перспективных решений в области промывки скважин в горно-геологических условиях нашего региона.

На месторождениях Восточной Сибири интервалы, перекрываемые технической и эксплуатационной колоннами, представлены хемогенными породами, встречающимися в виде пачек каменной соли с переслаиваниями доломитов, доломито-ангидритов и известняков.

Строительство скважин в соленосных отложениях часто обуславливается нарушением устойчивости ствола в виде каверн, сужений и сопровождается проработками, посадками, затяжками, прихватами инструмента, забуриванием нового ствола, а также повреждением обсадных колонн [3].

Для повышения устойчивости ствола скважины в указанных интервалах, а также исключения других возможных проблем в большинстве случаев применяют системы полимерных соленасыщенных промывочных жидкостей на базе рассолов натриевой, кальциевой и калийной солей [4, 5].

Основными преимуществами данных полимерных растворов являются способность полимеров связывать свободную воду своими длинными молекулами и образовывать водостойкую пленку на стенке скважины, что препятствует нарушению устойчивости ствола скважины в условиях бурения хемогенных пород. Также полимерные буровые растворы обеспечивают достаточно высокую выносную способность бурового раствора за счет тиксотропного восстановления структуры в режиме низких скоростей сдвига [6, 7].

В зависимости от горно-геологических условий состав и свойства технологических жидкостей подбираются индивидуально для каждого месторождения и скважины [8]. Для соленасыщенных буровых растворов дисперсионной средой является раствор на основе солей. В соответствии с содержанием солей, которые слагают разбуриваемые толщи, определяют состав и минерализацию раствора. Так, например, при бурении солевых структур в Восточной Сибири для основы промывочных жидкостей используют раствор NaCl с минерализацией 240–280 г/л.

Поэтому высокая минерализация пластовых вод создает предпосылки по целесообразности их использования в качестве основы буровых растворов для вскрытия соленосных отложений на месторождениях углеводородного сырья Восточной Сибири.

Основываясь на этом, авторами статьи была поставлена цель исследовать и разработать полимерные системы буровых растворов на основе пластовых вод Восточной Сибири. В данной публикации представлены описания и характеристики некоторых предложенных их составов, которые в дальнейшем позволят решать задачи по сокращению объемов дорогостоящих химических реагентов на заготовку промывочных жидкостей и получение более эффективной системы рецептур очистных агентов. С экономической точки зрения это не вызывает сомнения, так как применение указанных вод в качестве готовой основы для буровых растворов исключает необходимость покупки и транспортировки больших объемов технической соли на месторождения углеводородного сырья с тяжелой логистикой.

Исследование буровых растворов

В разные годы вопросами использования пластовых вод при создании различных по составу очистных агентов занимались Т.Д. Ланина, Д.А. Галян, Н.П. Чадина, И.М. Тимохин, В.В. Казанский, О.Б. Сукманский, О.А. Брагина, И.И. Климаншин, О.Л. Ангелопуло и др. Ими были предложены хлоркальциевые глинистые растворы [6, 9], растворы на основе гидрогеля магния [6, 9, 10], безглинистые полимерсолевые растворы [11–13], реагенты для их стабилизации [14, 15] и утяжеленные растворы различной плотности [16], которые внедрялись на нефтегазовых месторождениях Республики Саха (Якутия), Пермского и Красноярского краев, Оренбургской и Иркутской областей.

Стороне от решения этого вопроса не остался и Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ). Так, в 2003–2006 гг. на кафедре нефтегазового дела разрабатывались рецептуры гидрогельмагниевых растворов на основе рапы Знаменского месторождения, содержащей магний в количестве, необходимом для образования геля. Были получены промывочные жидкости, обладающие различной вязкостью, стабильностью показателей и низкими фильтрационными свойствами. Все они прошли успешную и многократную апробацию в Красноярском крае и Иркутской области при строительстве скважин в агрессивных условиях [17].

С 2018 г. сотрудниками кафедры нефтегазового дела ИРНИТУ, совместно со специалистами ООО «ИНК» и ООО «ИНК-Сервис» была поставлена задача по комплексному изучению и разработке рецептур промывочных жидкостей с использованием в качестве основы пластовых вод нефтегазовых месторождений Иркутской области.

Образцы изучаемой пластовой воды представляли собой попутные воды, отобранные с осинского продуктивного горизонта Ичединского нефтяного и с усольской свиты Даниловского нефтегазоконденсатного месторождений.

Таблица 1. Физико-химические характеристики пластовых вод
Table 1. Physical and chemical characteristics of reservoir waters

Определяемые показатели Identified properties	Единицы измерений Units	Место отбора пробы/Sampling place	
		Проба № 1 Даниловское НГКМ Sample no. 1 Danilovskoe oil and gas condensate field	Проба № 2 Ичединское НМ Sample no. 2 Ichedinskoe oil field
Гидрокарбонат-ион/Bicarbonate ion	мг/дм ³ mg/dm ³	815,0	284,3
Хлорид-ион/Chloride ion		402625	441250
Сульфат-ион/Sulfate ion		<0,5	<0,5
Натрий/Sodium		12750	4437
Калий/Potassium		19375	14162
Кальций/Calcium		21100	278875
Магний/Magnesium		12555	13212
Литий/Lithium		228	302,5
Стронций/Strontium		2450	3112
Минерализация/Mineralization		454400	474800
Водородный показатель/Hydrogen ion exponent	ед. pH pH units	5,6	4,6
Плотность/Density	г/см ³ g/cm ³	1,31	1,36

Согласно физико-химической характеристики (табл. 1), исследуемые воды относятся к хлоридно-кальциевому типу (по В.А. Сулину), имеют высокую минерализацию и плотность, а также низкие значения водородного показателя. Кроме этого, они содержат повышенные концентрации таких микрокомпонентов, как литий, бром, стронций, рубидий.

За основу проектируемой промывочной жидкости нами была принята рецептура соленасыщенного полимерного бурового раствора (СПБР) [18], используемая при бурении скважин в интервале технической и эксплуатационной колонн на Ярактинском нефтегазоконденсатном месторождении (НГКМ). Замеры его параметров производились согласно рекомендациям [19–21].

В соответствии с регламентом на заготовку и обработку базового очистного агента при строительстве скважин на Ярактинском НГКМ с плотностью 1,22...1,25 г/см³ последний имеет следующий состав (на 1 м³): раствор хлорида натрия – 280 кг; кальцинированная сода Na₂CO₃ – 2 кг; каустическая сода – 0,5 кг; крахмал – 20 кг; биополимер – 4 кг; полианионная целлюлоза высокой вязкости – 2,5 кг и полианионная целлюлоза низкой вязкости – 3 кг. В качестве биополимера использовалась ксантановая смола [22, 23].

Характеристики полимерной соленасыщенной промывочной жидкости: плотность ρ=1,20...1,25, г/см³, условная вязкость УВ_{200/100}=45–50 сек, водородный показатель pH=8–10, пластическая вязкость ПВ≤30 мПа·с, динамическое напряжение сдвига ДНС≥70 дПа, статическое напряжение сдвига СНС≥24/≥38 дПа 10 сек/10 мин, фильтрация Φ₃₀ API≤4 см³/30 мин.

- При проведении исследований авторами (табл. 2):
- изменялись процентные содержания биополимера, крахмала и каустической соды (NaOH);
 - был полностью исключен хлорид натрия в связи с тем, что концентрация соли в пластовой воде достаточна для поддержания требуемого уровня минерализации;
 - применялся пеногаситель с целью устранения вспенивания промывочной жидкости;

- было принято решение удалить из рецептуры полианионную целлюлозу низкой и высокой вязкости, поскольку такие системы обладают достаточной загущающей способностью.

При этом нами было также отмечено, что:

- образцы буровых растворов на основе предоставленной промысловой химии и пластовой воды оказались нестабильны ввиду отрицательного влияния компонентов последней (в частности катионов металлов) [24];
- после непродолжительного времени происходило высыпание полимерных реагентов и потеря промывочной жидкостью всех реологических свойств (рисунок). Это связано, прежде всего, с наличием в пластовой воде высокого содержания катионов Ca²⁺ и Mg²⁺, которые за счет своей высокой способности к гидратации уменьшают количество свободной воды, необходимой для растворения полимера, а также вступают в реакцию с последним [25].

Помимо всего, низкие значения водородного показателя (pH<5) отрицательно сказываются на растворении полимерных реагентов [26]. Так, например, согласно рекомендациям, для крахмала и биополимера оптимальными значениями являются pH=9–11.

Для решения этого вопроса авторы попытались довести значения pH до требуемых путем увеличения концентрации NaOH. Однако насыщенность раствора неорганическими солями, а именно CaCl₂, позволило увеличить водородный показатель только до отметки, равной pH=7,5...8,0. При еще большем повышении концентрации щелочи происходит реакция образования осадка Ca(OH)₂, который препятствует получению агрегативно- и седиментационно устойчивого бурового раствора с необходимыми параметрами.

Растворы на Даниловской воде получились более стабильными. Из анализа табл. 1 видно, что она менее минерализована и имеет значение pH=5,6 и выше. При постепенном увеличении концентрации биополимера наблюдается рост реологических показателей и уменьшение водоотдачи раствора.

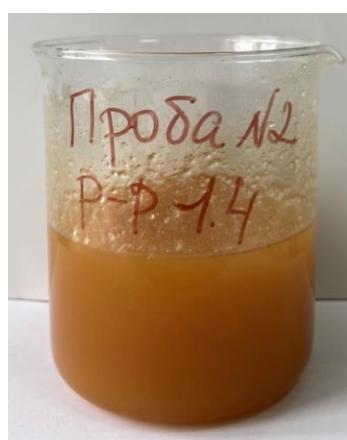
Таблица 2. Состав и показатели буровых растворов на основе пластовой воды Даниловского НГКМ (проба № 1) и Ичёдинского НМ (проба № 2)

Table 2. Composition and indicators of drilling fluids based on produced water from Danilovskoe oil and gas condensate field (sample no. 1) and Ichyodinskoe oil field (sample no. 2)

№ пробы Sample No.	Состав бурового раствора, % Drilling mud composition				Показатели Property								Примечания Notes
	Пеногаситель Antifoam agent	Крахмал Starch	Биополимер Biopolymer	NaOH 20 %	ρ , г/см ³	ρ , г/см ³	$УВ_{200/100}$, сек	FV, sec	ПВ, сПз PV, dPa	ДНС, дПа YP, dPa	$СНС_{10/10}$, дПа GS, dPa	Φ_{30} API, см ³	Корка Crust
1	0,12	2,57	0,2	0,5	1,31	41,4	26,4	67,0	0,0/1,3	4,6	на пленке комочки Skin with lumps	7,25	Полимер не растворился, аэрирован Polymer was not dissolved, aerated
1	0,15	2,57	0,3	0,5	1,31	62,0	30,0	180,0	21,0/42,0	3,2		7,70	Полимер не растворился Polymer was not dissolved
1	0,12	2,57	0,4	0,5	1,31	173,6	36,8	341,0	48,0/65,0	1,6		7,60	Полимер не растворился Polymer was not dissolved
1	1,7	2,57	0,4	0,5	1,25	148,0	36,0	238,0	45,0/123,0	1,8	Пленка Skin	7,49	Рассол разбавлен. Через 24 часа расслоился Brine is diluted. After 24 hours, it was stratified
2	0,12	2,57	0,4	0,5	1,34	18,4	12,1	0	0/0	23	Рыхлая Friable skin	7,28	Полимер не растворился, аэрирован, через 24 часа расслоился Polymer was not dissolved, aerated, after 24 hours it was stratified
2	0,12	2,57	0,2	0,5	1,34	20,4	9,2	1,0	0/0	55	толстый слой рыхлой корки thick layer of friable crust	7,30	В раствор добавлен Na ₂ CO ₃ 0,18 %, выпал белый твердый осадок, который не растворился. 0,18 % Na ₂ CO ₃ was added to the solution, a white solid precipitated which was not dissolved
2	0,12	2,57	0,2	0,5	1,22	37,7	24,0	52,0	2,0/8,0	4,1	Пленка Skin	8,16	Рассол разбавлен. Однородный, мало аэрирован
2	0,12	2,57	0,3	0,5	1,22	47,6	27,5	73,0	7,0/16,0	3,6		8,00	
2	0,15	2,57	0,4	0,5	1,22	63,6	32,3	108,0	13,0/25,0	2,8		8,02	Brine is diluted. Homogeneous, slightly aerated

Примечание: ρ – плотность; $УВ_{200/100}$ – условная вязкость, с; ПВ – пластическая вязкость; ДНС – динамическое напряжение сдвига; $СНС_{10/10}$ – статическое напряжение сдвига (за 10 секунд и за 10 минут); Φ_{30} API – фильтрация за 30 минут по API; pH – водородный показатель.

Notes: ρ – density; $УВ_{200/100}$ – funnel viscosity; PV – plastic viscosity; YP – yieldpoint; GS – gelstrengths (for 10 seconds and 10 minutes); Φ_{30} API – filtration for 30 minutes by API; pH – hydrogen ion exponent.



A/A



B/B

Рисунок. Раствор на основе пластовой воды Даниловского месторождения (A) и полученная фильтрационная корка (B)
Figure. Solution based on formation water of Danilovskoe field (A) and the resulting filter cake (B)

Далее с целью снижения влияния солей было принято решение о разбавлении пластовой воды до необходимой плотности при бурении под техническую и эксплуатационную колонны [27]. Результаты данных

исследований представлены в табл. 3. При этом рецуппация происходила в соотношении «Вода/Рассол»=2/3 с сохранением необходимого уровня минерализации раствора.

Таблица 3. Состав и показатели утяжеленных буровых растворов на основе пластовой воды Ичединского НМ (проба № 2)

Table 3. Composition and indicators of heavy drilling fluids based on produced water of Ichyodinskoe oil field (sample no. 2)

№ пробы Sample No.	Состав бурового раствора № 1, % Drilling mud composition no. 1					Показатели Properties						Примечание Notes		
	Пеногаситель Defoamer	Крахмал Starch	Биополимер Biopolymer	NaOH 20 %	Барит Barite	Плотность ρ, г/см ³ Density p, g/cm ³	УВ _{200/100} , с FV, s	ПВ, сПЗ PV,dP	ДНС, дПа YP,dPa	CHC _{10/10} , дПа GS,dPa	Ф ₃₀ API, см ³	Корка/Crust	pH	
до утяжеления before weight	0,2	2,57	0,4	0,5	—	1,22	70,4	31,9	114,0	15,0/34,0	—	—	8,22	aerated
после утяжеления after weight	0,2	2,57	0,4	0,5	61,3	1,60	160,0	60,4	239,0	30,0/118,0	1,1	2	8,23	суточный отстой 5 мл daily sludge 5 ml
до утяжеления before weight	0,2	2,57	0,4	0,5	—	1,22	71,0	31,2	105,0	16,0/32,0	—	—	8,29	—
после утяжеления after weight	0,2	2,57	0,4	0,5	101,8	1,80	165,6	84,2	277,0	47,0/169,0	1,4	2	8,15	суточный отстой 3 мл daily sludge 3 ml
до утяжеления before weight	0,2	2,57	0,4	0,5	—	1,22	70,8	31,2	105,0	16,0/32,0	—	—	8,29	—
после утяжеления after weight	0,2	2,57	0,4	0,5	150,0	2,02	Не течет Doesn't flow	116,2	421,0	75,0/242,0	2,8	2	8,07	суточный отстой 4,5 мл daily sludge 4,5 ml

Примечание: УВ_{200/100} – условная вязкость, с; ПВ – пластическая вязкость; ДНС – динамическое напряжение сдвига; CHC_{10/10} – статическое напряжение сдвига (за 10 секунд и за 10 минут); Ф₃₀API – фильтрация за 30 минут по API; pH – водородный показатель.

Notes: FV_{200/100} – funnel viscosity; PV – plastic viscosity; YP – yieldpoint; GS – gelstrengths (for 10 seconds and 10 minutes); F₃₀API – filtration for 30 minutes by API; pH – hydrogen ion exponent.

Опытным путем нами установлено, что промывочные жидкости на основе разведенной Ичединской воды однородны, со стабильными показателями. Снизвив её минерализацию разбавлением, мы получили возможность регулировать реологические и фильтрационные свойства растворов. По прошествии времени они оставались седиментационно устойчивыми и не подвергались бактериальному разложению.

Кроме того, особенностью данных составов также являются низкие значения водоотдачи, что очень важно при проводке скважин в соленосных горизонтах [28].

В дальнейшем авторами на базе разбавленной пластовой воды были получены промывочные жидкости с плотностью от 1,6 до 2,0 г/см³ (табл. 3), путем введения в них барита. При этом для предотвращения его выпадения в осадок очистные агенты предварительно обрабатывались полимерами.

Несмотря на высокое содержание утяжелителя, растворы обладают хорошей текучестью и стабильностью. Такие составы растворов позволяют корректировать свои свойства в сторону сокращения концентрации исходных компонентов, и их можно эффективно использовать при проявлениях рапы различной минерализации, в том числе и с аномально высоким пластовым давлением.

Вместе с тем альтернативой минерализованным растворам являются промывочные жидкости с конденсированной твердой фазой (гидрогель магния). Для получения гидрогеля магния из пластовой воды необходимо, чтобы в ее составе содержались ионы магния Mg²⁺ в количестве 10–40 г/л [6]. Теоретически данная система раствора может быть использована

для бурения соленасыщенных отложений, высоконасыщенных, содержащих рапу горизонтов, а также при глушении и консервации скважин.

В результате проведённых лабораторных исследований было подтверждено, что высокоминерализованные пластовые воды, содержащие 12,5...13,2 г/л ионов магния после обработки 1,5...2,0 % раствором NaOH в виде 20–40 % концентрации при интенсивном перемешивании в турбулентном режиме переходят в структурированную систему – гидрогель магния. Полученные растворы имеют высокую седиментационную устойчивость, повышенные смазочные свойства и обладают высокой утяжеляющей способностью.

Согласно предварительным расчетам, на указанных месторождениях внедрение промывочных жидкостей на основе пластовых вод позволит уменьшить затраты на строительство скважин.

В настоящее время работы в направлении совершенствования рецептур буровых растворов на основе пластовых вод нами продолжаются уже с использованием новых методик и химических реагентов.

Выводы

Изложенный выше обзорный и экспериментальный материал позволяет авторам сформулировать следующие заключения.

- Использование пластовых вод в качестве дисперсионной среды для приготовления промывочных жидкостей при строительстве скважин на объектах ООО «ИНК-Сервис» позволит создать эффективную альтернативную систему их базовым аналогам (табл. 4).

Таблица 4. Сравнение полимерных соленасыщенных растворов

Table 4. Comparison of polymer saline solutions

Параметр Property	Значение/Value	
	Применяемый полимерный соленасыщенный буровой растворов Used polymer salt saturated drilling fluids	Раствор на основе рассола Ичединского месторождения Drilling fluid based on brine Ichedinskoe field
Плотность ρ , $\text{г}/\text{см}^3$ Density ρ , g/cm^3	1,20...1,25	1,22
УВ _{200/100} , с FV, s	45-50	65
Водородный показатель (hydrogen ion exponent), pH	8-10	8
ПВ мПа [*] с/PV, мПа [*] с	≤30	27,7
ДНС, дПа/YP, дПа	≥70	117,0
СНС, дПа 10 сек/10 мин GS, дПа 10sec/10 min	≥24/≥38	19/31 (после суточного отстоя (after daily sediment) 27/51)
Ф ₃₀ API, $\text{см}^3/30$ мин F ₃₀ API, $\text{cm}^3/30$ min	≤4	2,8

- Содержание в пластовой воде в достаточном количестве магния (≥ 10 г/л) гарантирует получение гидрогель-магниевых буровых растворов.
- Высокая минерализация, большое содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также низкие значения показателя pH пластовых вод не дают возможности растворяться полимерным реагентам в полном объеме. Поэтому эффективным решением по созданию на их базе бурового раствора является разбавление пластовых вод, с целью изменения и регулирования его свойств.
- Применение попутных пластовых вод позволит снизить материальные и временные затраты, свя-

занные с насыщением раствора солями на поверхности, одновременно предупредить кавернообразования и в значительной степени предотвратить осложнения при проводке скважин в условиях бурения хемогенных пород (каменная соль с переслаиваниями доломитов, доломито-ангибитов и известняков).

Авторы благодарят компании ООО «Иркутская нефтяная компания» и ООО «ИНК-Сервис» за проявленный интерес в развитии исследований, в частности руководителя проекта «Рассолы» ИНК Евгения Чертовских.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Еликова В.В. Рассолы ярактинской группы месторождений // Строение литосферы и геодинамика: Материалы XXVII Всероссийской молодежной конференции с участием исследователей других стран. – Иркутск: Институт земной коры Сибирского отделения РАН, 2017. – С. 87–88.
- Вахромеев А.Г. Закономерности формирования и концепция освоения промышленных рассолов (на примере юга Сибирской платформы): автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – Иркутск, 2009. – 380 с.
- Хайловский В.Н., Тинакина Л.В., Луханина И.В. Выявление особенностей сульфатно-терригенных пропластков в соленосных отложениях нижней перми Астраханского свода // Международный научно-исследовательский журнал. – 2015. – Т. 37. – № 6-2. – С. 47–53.
- Fink J.K. Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids. – Waltham, MA: Gulf Professional Publ., 2011. – 808 p.
- Caenn R., Chillingar G.V. Drilling fluids: state of the art // Journal of Petroleum Science and Engineering – 1996. – V. 14. – Iss. 3–4. – P. 221–230.
- Ангелопулос О.К., Подгорнов В.М., Аваков В.Э. Буровые растворы для осложненных условий. – М.: Недра, 1998. – 135 с.
- Samira Baba Hamed, Mansour Belhadri. Rheological properties of biopolymers drilling fluids // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2009. – V. 67. – Iss. 3. – P. 84–90.
- Jones T.G.J., Hughes T.L. Drilling fluid suspensions // Suspensions: fundamentals and applications in the petroleum industry. – 1996. – V. 251. – Iss. 10. – P. 463–564.
- Ланина Т.Д. Использование пластовых вод в качестве технологической жидкости для приготовления буровых растворов и консервации скважин // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и море. – 2007. – № 12. – С. 29–32.
- Быков И.Ю., Ланина Т.Д., Комиссарова Е.С. Буровые растворы на основе гидрогеля магния из пластовых вод // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и море. – 2010. – № 9. – С. 44–47.
- Буровой раствор: пат. Рос. Федерации, № 2119520, заявл. 01.02.1996; опубл. 27.09.1998, Бюл. № 27. – 10 с.
- Модифицированная оксиэтилцеллюзa и буровые растворы на ее основе / И.М. Тимохин, В.Н. Тесленко, А.А. Рузаев, В.А. Рузаев // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2000. – № 12. – С. 53–56.
- Буровой раствор на основе природного рассола / В.В. Казанский, О.Б. Сукманский, О.А. Брагина, В.В. Дорохова, В.П. Низовцев // Нефтяное хозяйство. – 1998. – № 11. – С. 8–10.
- Реагент для обработки высокоминерализованного бурового раствора: пат. Рос. Федерации, № 2084487, заявл. 08.11.1994; опубл. 20.07.1997. Бюл. № 20. – 6 с.
- Реагент для обработки высокоминерализованного бурового раствора: пат. Рос. Федерации № 2213122, заявл. 19.11.2001; опубл. 27.09.2003. Бюл. № 27. – 6 с.
- Буровой раствор: пат. СССР № 1090700, заявл. 15.09.1981, опубл. 07.05.1984. Бюл. 13. – 3 с.
- Averkina E.V., Shakirova E.V. Specifics of drilling wells in the abnormally-high-pressure rock beds in the oil-and-gas fields of Eastern Siberia // Prospects Mining and Metallurgy Industry Development. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – № 229. – Р. 1–5.
- Caenn R., Darley H.C.H., Gray G. Composition and properties of drilling and completion fluids. – Cambridge, MA: Gulf Professional Publ., 2017. – 729 p.
- ГОСТ 33213-2014 (ISO 10414-1:2008). Контроль параметров буровых растворов в промысловых условиях. Растворы на водной основе. – М.: Стандартинформ, 2015. – 75 с.
- РД 39-00147001-773-2004. Методика контроля параметров буровых растворов. – Краснодар: ОАО НПО «Бурение». – 45 с.
- ГОСТ Р 56946-2016 (ISO 13500:2008). Нефтяная и газовая промышленность. Материалы буровых растворов. Технические условия и испытания. – М.: Стандартинформ, 2016. – 105 с.
- Xie W., Lecourtier J. Xanthan behaviour in water-based drilling fluids // Polymer Degradation and stability. – 1992. – V. 38. – P. 155–164.

23. Akpan E.U., Enyi G.C., Nasr G.G. Enhancing the performance of xanthan gum in water-based mud systems using an environmentally friendly biopolymer // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2020. – V. 10. – P. 1933–1948.
24. Rheological characterisation of xanthan gum in brine solutions at high temperature / D. Reinoso, M.J. Martin-Alfonso, P.F. Luckham, F.J. Martinez-Boza // Carbohydrate Polymers. – 2018. – V. 203. – P. 103–109.
25. Аксенова Н.П., Рожкова О.В. Буровые промывочные жидкости и промывка скважин. В 3 т. Т. 2. – Тюмень: Изд-во ТИУ, 2016. – 102 с.
26. Kelly J. Drilling fluid selection, performance and quality control // Society of Petroleum Engineers. – 1983. – V. 35. – Iss. 05. – P. 889–899.
27. Устюжанин А.О. Исследование, разработка буровых растворов на основе подземных вод месторождений Восточной Сибири // Всероссийская молодежная научно-практическая конференция нефтегазовой отрасли. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2019. – С. 18–19.
28. Applied drilling engineering / A.T. Bourgoyn Jr., K.K. Millheim, M.E. Chenevert, F.S. Young Jr. – Texas, SPE Richardson, 1986. – V. 2. – 502 p.

Поступила 01.03.2021 г.

Информация об авторах

- Буглов Н.А.**, кандидат технических наук, заведующий кафедрой нефтегазового дела, Иркутский национальный исследовательский технический университет.
- Аверкина Е.В.**, старший преподаватель кафедры нефтегазового дела, Иркутский национальный исследовательский технический университет.
- Устюжанин А.О.**, магистрант Института высоких технологий, Иркутский национальный исследовательский технический университет.
- Красинская А.С.**, ведущий инженер по растворам ООО «ИНК-СЕРВИС».

UDC 622.24.06

RESEARCH OF BIOPOLYMER DRILLING FLUIDS BASED ON HIGHLY MINERALIZED RESERVOIR WATERS OF EASTERN SIBERIA

Nikolay A. Buglov¹,
bna@istu.edu

Elena V. Averkina¹,
averkina.l@yandex.ru

Aleksandr O. Ustyuzhanin¹,
al.ust7@yandex.ru

Anastasia S. Krasinskaya²,
krasinskayaas@irkutskoil.ru

¹ Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov street, Irkutsk, 664074, Russia.

² INK-Service,
24A, Oktyabrskoy revolyutsii street, Irkutsk, 664007, Russia.

The relevance of the research is caused by the need for the beneficial use of formation water, produced simultaneously with oil, as the basis for preparing highly mineralized drilling fluids when drilling in fields in Eastern Siberia.

The main aim of the research is to study and propose polymer systems of drilling fluids based on formation waters of Eastern Siberia.

Objects: formation water of the Danilovskoe and Ichedinskoe oil and gas condensate fields, formulations and components of modern polymer drilling fluid systems.

Methods: instrumental methods for determining drilling muds parameters according to State Standard 33213-2014 and guidance document RD 39-00147001-773-2004 (filtration and rheological properties); description of samples, comparison of characteristics with similar solutions.

Results. The authors have studied and described the physicochemical characteristics of formation water; prepared polymer systems of drilling fluids based on pure and diluted formation water; carried out comparative studies of the prepared solutions with the solutions currently used in the construction of wells in Eastern Siberia. Descriptive characteristics of drilling solutions and theories on the interaction of the used reagents with formation water are presented. It was found that due to the high content of calcium and magnesium chlorides in the formation water, the process of dissolving polymer reagents can be suspended, which leads to a complete loss of all the viscosity, filtration and rheological properties of drilling fluids; a sufficient amount of magnesium in the produced water ($\geq 10 \text{ g/l}$) ensures that hydrogel-magnesium drilling fluids obtaining; the use of associated formation water will reduce material and time costs associated with saturation of the solution on the surface, at the same time prevent cavern formation and to a large extent prevent the solubility of saline rocks.

Key words:

Formation water, hydromineral raw materials, mineralization, drilling mud, saline drilling mud, Yarakta field, drilling fluid, Eastern Siberia.

The authors are grateful to the «Irkutsk Oil Company» LLC and the «INC-Service» LLC for their interest in the development of research, in particular to Evgeny Chertovskikh, the leader of the INK's project «Rassoly».

REFERENCES

1. Elimova V.V. Rassoly yaraktinsloy gruppy mestorozhdeniy [Brines of the Yarakta group of deposits]. Stroenie litosfery i geodinamika. Materialy XXVII Vserossiyskoy molodezhnoy konferentsii s uchastiem issledovatelyey grugikh stran [The structure of the lithosphere and geodynamics. Materials of the XXVII All-Russian Youth Conference with the participation of researchers from other countries]. Irkutsk, Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2017. pp. 87–88.
2. Vakhromeev A.G. Zakonomernosti formirovaniya i kontsepsiya osvoeniya promyshlennyykh rassolov (na primere yuga Sibirskej platformy). Avtoreferat Dis. Dokt. nauk [Patterns of formation and the concept of development of industrial brines (on the example of the south of the Siberian platform)]. Irkutsk, 2009. 380 p.
3. Khailovsky V.N., Tinakina L.V., Lukhanina I.V. Revealing the features of sulfate-terrigenous interlayers in salt-bearing sediments of the Lower Permian of the Astrakhan arc. International scientific research journal, 2015, vol. 37, Iss. 6-2, pp. 47–53. In Rus.
4. Fink J.K. Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids. Waltham, MA, Gulf Professional Publ., 2011. 808 p.
5. Caenn R., Chillingar G.V. Drilling fluids: state of the art. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1996, vol. 14, Iss. 3–4, pp. 221–230.
6. Angelopulo O.K., Podgornov V.M., Avakov V.E. *Burovye rastvory dlya oslozhnennykh usloviy* [Drilling fluids for difficult conditions]. Moscow, Nedra Publ., 1998. 135 p.
7. Samira Baba Hamed, Mansour Belhadri. Rheological properties of biopolymers drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2009, vol. 67, Iss. 3, pp. 84–90.
8. Jones T.G.J., Hughes T.L. Drilling fluid suspensions. *Suspensions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, 1996, vol. 251, Iss. 10, pp. 463–564.
9. Lanina T.D. The use of reservoir water as a process fluid for the preparation of drilling fluids and conservation of wells. *Construction of oil and gas wells on land and sea*, 2007, no. 12, pp. 29–32. In Rus.
10. Bykov I.Y., Lanina T.D., Komissarova E.S. Drilling fluids based on magnesium hydrogel from reservoir waters. *Construction of oil and gas wells on land and sea*, 2010, no. 9, pp. 44–47. In Rus.
11. Galyan D.A., Chadina N.P., Igoshkin V.I., Nechaeva A.K. *Burovoy rastvor* [Drilling mud]. Patent RF, no. 2119520, 1998.

12. Timokhin I.M., Teslenko V.N., Rusaev A.A., Rusaev V.A. Modified oxoethyl cellulose and drilling fluids based on it. *Geology, geophysics and development of oil and gas fields*, 2000, no. 12, pp. 53–56. In Rus.
13. Kazansky V.V., Sukmansky O.B., Bragina O.A., Dorokhova V.V., Nizovtsev V.P. Drilling fluid based on natural brine. *Oil Industry*, 1998, no. 11, pp. 8–10. In Rus.
14. Kazansky V.V., Sukmansky O.B., Bragina O.A., Dorokhova V.V., Nizovtsev V.P. *Reagent dlya obrabotki vysokomineralizovannogo burovogo rastvora* [Reagent for processing highly mineralized drilling mud]. Patent RF, no. 2084487, 1997.
15. Abrams L.A., Sukmansky O.B., Bragina O.A. *Reagent dlya obrabotki vysokomineralizovannogo burovogo rastvora* [Reagent for processing highly mineralized drilling mud]. Patent RF, no. 2213122, 2003.
16. Klimashkin I.I., Polyakov G.A., Khashimov M.Kh., Mamadzhanov U.D., Khodzhaeva M.G. *Burovoy rastvor* [Drilling mud]. Patent USSR, no. 1090700, 1984.
17. Averkina E. V., Shakirova E.V. Specifics of drilling wells in the abnormally-high-pressure rock beds in the oil-and-gas fields of Eastern Siberia. Prospects Mining and Metallurgy Industry Development. *IOP Conf. Series. Earth and Environmental Science*, 2019, no. 229, pp. 1–5.
18. Caenn R., Darley H.C.H., Gray G. *Composition and properties of drilling and completion fluids*. Cambridge, MA, Gulf Professional Publ., 2017. 729 p.
19. *GOST 33213-2014 (ISO 10414-1:2008). Kontrol parametrov burovykh rastvorov v promyslovykh usloviyakh. Rastvory na vodnoy osnove* [State Standard 33213-2014 (ISO 10414-1:2008). Field testing of drilling fluids. Water-based fluid]. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 75 p.
20. *RD 39-00147001-773-2004. Metodika kontrolya parametrov burovykh rastvorov* [Guidance document 39-00147001-773-2004. Methods for controlling the parameters of drilling fluids]. Krasnodar, JSC NPO Burenie Pabl., 2004. 45 p.
21. *GOST R 56946-2016 (ISO 13500:2008). Neftyanaya i gazovaya promyshlennost. Materialy burovykh rastvorov. Tekhnicheskie usloviya i ispytaniya* [State Standard 56946-2016 (ISO 13500:2008). Petroleum and natural gas industries. Drilling fluid materials. Specifications and tests]. Moscow, Standartinform Publ., 2016. 105 p
22. Xie W., Lecourtier J. Xanthan behaviour in water-based drilling fluids. *Polymer Degradation and stability*, 1992, vol. 38, Iss. 2, pp. 155–164.
23. Akpan E.U., Enyi G.C., Nasr G.G. Enhancing the performance of xanthan gum in water-based mud systems using an environmentally friendly biopolymer. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2020, vol. 10, pp. 1933–1948.
24. 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. 203, pp. 103–109.
25. Aksanova N.P., Rozhkova O.V. *Burovye promyvochnye zhidkosti i promyvka skvazhin* [Drilling washing liquid and washing of wells]. Tyumen, TIA Publ., 2016. Vol. 2, Iss. 3, 102 p.
26. Kelly J. Drilling fluid selection, performance and quality control. *Society of Petroleum Engineers*, 1983, vol. 35, Iss. 05, pp. 889–899.
27. Ustyuzhanin A.O. Issledovanie, razrabotka burovykh rastvorov na osnove podzemnykh vod mestorozhdeniy Vostochnoy Sibiri [Research, development of drilling fluids based on groundwater from fields in Eastern Siberia]. *Vserossiyskaya molodezhnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya neftegazovoy otrassli* [All-Russian Youth Scientific and Practical Conference of the Oil and Gas Industry]. Krasnoyarsk, Siberian Federal University Publ., 2019. pp. 18–19.
28. Bourgoine Jr. A.T., Millheim K.K., Chenevert M.E., Young Jr. F.S. *Applied drilling engineering*. Texas, SPE Richardson, 1986. Vol. 2, 502 p.

Received: 1 March 2021.

Information about the authors

- Nikolay A. Buglov**, Cand. Sc., head of the Department of Oil and Gas, Irkutsk National Research Technical University.
Elena V. Averkina, senior lecturer, Irkutsk National Research Technical University.
Aleksandr O. Ustiuzhanin, master student, Irkutsk National Research Technical University.
Anastasia S. Krasinskaya, leading engineer of drilling fluids, INK-Service.

УДК 556.161:556.166

ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ НА МАКСИМАЛЬНЫЕ УРОВНИ ПЕРИОДА ПОЛОВОДЬЯ РЕКИ АБАКАН

Галахов Владимир Прокопьевич¹,
galahov@iwep.ru

Ловцкая Ольга Вольфовна¹,
lov@iwep.ru

Мардасова Елена Владимировна²,
mardasova_ev@mail.ru

¹ Институт водных и экологических проблем СО РАН,
Россия, 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, 1.

² Алтайский государственный университет,
Россия, 656049, Барнаул, пр. Ленина, 61.

Актуальность работы обусловлена воздействием изменений климата на гидрологические режимы рек южной Сибири, увеличением повторяемости опасных гидрологических явлений. Наблюдаемые и прогнозируемые изменения в режимах половодий вызываются множеством факторов и требуют различных подходов для характеристики типов этих изменений.

Цель: стохастическое моделирование сумм твердых осадков в исследуемом бассейне р. Абакан, установление их связи с максимальными уровнями воды в р. Абакан периода половодья в условиях пространственно-временной изменчивости гидрометеорологических факторов.

Методы: комплексный географо-гидрометеорологический анализ, выявление зависимостей по данным многолетних гидрометеорологических наблюдений с использованием методов математической статистики, а также методики оценки количества осадков в бассейне с учетом орографической добавки к скорости вертикальных движений во фронтальной зоне, разработанной В.П. Галаховым.

Результаты. Основным фактором формирования максимальных уровней периода половодья является количество зимних осадков. Обильные жидкие осадки на спаде половодья могут вносить значительные корректировки в максимальные уровни. Однако для бассейнов горных рек юга Западной и Восточной Сибири в последние десятилетия в связи с климатическими изменениями отмечается влияние условий промерзания почвогрунтов в осенний период на формирование максимальных уровней вследствие снеготаяния. Для бассейнов со значительной долей предгорных равнин в отдельные годы возможно уменьшение максимальных уровней периода половодья. Для бассейнов, имеющих в основном горный ландшафт, подобного эффекта не наблюдается. Разработана методика расчета сумм зимних ежегодных осадков в бассейне Абакана, учитывающая физические особенности формирования осадков в горах, в частности орографическую добавку к скорости вертикальных движений. На примере независимых данных показано, что алгоритмы расчета максимальных уровней за счет снеготаяния, основанные на регрессионных зависимостях, не всегда дают адекватные результаты. Необходима их корректировка с учетом процессов промерзания на предгорной равнине. Для получения общей статистической зависимости требуются дополнительные данные наблюдений.

Ключевые слова:

Бассейн реки Абакан, зимние осадки, орографическая добавка, скорость вертикальных движений, максимальные уровни.

Введение

Пространственно-временная изменчивость гидрометеорологических факторов, оказывающих существенное влияние на формирование гидрологического режима водных объектов, серьезно усложняет решение задач гидрологического прогнозирования [1].

На начальном этапе формирования системы прогнозирования паводков и половодий широко используются стохастические (статистические) модели, основанные на регрессионной связи уровня воды с атмосферными осадками [2–5].

Более сложная статистическая модель множественной регрессии предложена в [6] для горной части бассейна реки Абакан. Однако существенным недостатком подобного подхода являются «жесткие» статистические связи, которые не учитывают наблюдающихся в последнее время климатических изменений [7–10]. В [8] выделены два временных интервала,

отвечающих смене знака тенденций климатических изменений в течение тридцати лет (1981–2011 гг.), и отмечено перераспределение влияния различных типов элементарных циркуляционных механизмов, обуславливающих выпадение осадков.

По нашему мнению, более гибким является подход, базирующийся на расчете сумм твердых осадков и оценке влияния жидких осадков на спаде половодья с учетом условий промерзания почвы, рассмотренный в [11–15]. Такой подход позволяет учитывать не только количество осадков, но и условия их формирования в осенний и весенний периоды. В [16] исследуются связи между характеристиками сезонно-мерзлого слоя и климатическими характеристиками холодного периода года, в информационных бюллетенях АО «Томскгеомониторинг» и с 2018 г. ФГБУ «Гидроспецгеология» – филиал «Сибирский региональный центр ГМСН» – приведена актуальная ин-

формация о состоянии снежного покрова и глубине промерзания грунтов на территории Сибирского федерального округа [17, 18].

В статье рассматривается применение разработанной авторами методики для оценки максимальных уровней периода половодья реки Абакан [19].

Объект исследования

Река Абакан является левым притоком Енисея и относится к одной из крупнейших рек юго-запада Восточной Сибири. Бассейн р. Абакан (площадь 32000 км²) целиком находится на территории Республики Хакасия, занимая почти 52 % ее площади.

Бассейн р. Абакан располагается в пределах Алтая-Саянской горной страны и ограничен с запада и северо-запада собственно Абаканским хребтом, с юго-востока – отрогами Западного Саяна. В прительском районе бассейна р. Абакан отмечаются наибольшие абсолютные высоты: более 2000 м с типичным альпинотипным рельефом. К северу от прительского района абсолютные высоты уменьшаются до 1500–2000 м. С северо-востока бассейн ограничен Минусинской котловиной. В верховьях долина Абакана асимметрична. Река Большой Абакан прижата к левому борту, поэтому притоки, впадающие в Абакан с этого борта, имеют короткие и крутые долины. Правый борт, с наиболее крупными притоками Малый Абакан и Она, более приподнят по сравнению с левым бортом. Абсолютные высоты стыка отрогов Западного Саяна и Шапшальского хребта достигают высот немногим менее 3000 м (например, г. Ажу-Тайга (верховья Малого Абакана) – 2858 м, г. Карагаш (верховья Оны) – 2981 м). Реки имеют преимущественно плоскодонные долины [20].

В пределах Минусинской котловины хорошо выделяются два высотно-ландшафтных пояса – степной и лесостепной.

Зимы в данном районе суровы, летние сезоны не продолжительны. Перенос воздушных масс происходит в основном с запада на восток. Временами наблюдаются выходы циклонов с юга и юго-запада.

Наибольшее годовое количество осадков (от 700 до 1750 мм) выпадает на восточных (подветренных) склонах Абаканского хребта и западных (наветренных) склонах Западного Саяна. Начало зимы приурочено к ноябрю, сход снежного покрова – в зависимости от абсолютной высоты к апрелю–маю. Продолжительность залегания снежного покрова в котловине составляет 140 дней, в высокогорье – до 240 [20, 21].

Постановка задачи и исходные данные

Основной целью работы является стохастическое моделирование сумм твердых осадков в исследуемом бассейне и их связь с максимальными уровнями воды в р. Абакан периода половодья в условиях пространственно-временной изменчивости гидрометеорологических факторов.

Для этой цели использованы материалы гидрологических и метеорологических наблюдений, находящиеся в открытом доступе. Гидрологическая информация (средние суточные уровни на гидропостах р.

Абакан – г. Абаза и р. Абакан – г. Абакан) получена из Гидрологических ежегодников (1966–1987 гг.) [22]. Метеорологическая информация (месячные суммы осадков на метеорологических станциях и постах, средние суточные температуры и суточная сумма осадков) – из Метеорологических ежемесячников [23]. Для получения данных за 2004–2018 гг. использованы интернет-ресурсы [24–27].

Методика расчета

Для оценки суммы зимних осадков чаще всего используются высотные зависимости [28]. Однако их применение не всегда оправдано, поскольку верхние высотные зоны, как правило, не обеспечены наблюдениями.

В [29, 30] показано, что величина твердых осадков зависит от скорости вертикальных движений во фронтальной зоне. Во время пересечения орографических барьеров (горных хребтов) на основе относительно простой кинематической модели движения воздушных масс можно рассчитать орографическую добавку к скорости вертикальных движений. Достаточно подробное описание алгоритма модели движения воздушной массы в условиях сложной орографии приведено в монографии [19].

Успешный расчет средних многолетних осадков за холодный период в бассейне реки Чарыш [31, 32] на основе использования орографической добавки к скорости вертикальных движений позволил применить аналогичную методику для бассейна реки Абакан.

Для оценки ежегодных величин осадков за холодный период в бассейне р. Абакан с помощью гидрологически корректной цифровой модели рельефа [33] определены границы водосборного бассейна, построена матрица орографической добавки к скорости вертикальных движений (рис. 1) и рассчитана величина орографической добавки в узловых точках (шаг на местности 25×25 км) (табл. 1). Для оценки количества осадков за холодный период в бассейне р. Абакан установлена зависимость их суммы по данным гидрометеорологических станций (ГМС) с добавкой к скорости вертикальных движений за счет орографии. Подробный алгоритм расчета орографической добавки и текст компьютерной программы, реализующей разработанный алгоритм, приведены в [19].

Оценка максимальных уровней периода половодья

Прежде чем переходить к оценке максимальных уровней периода половодья, вызванных таянием снега, рассмотрим зависимость подъема уровней на гидропосту р. Абакан – г. Абакан от количества жидкого осадков, выпавших на спаде половодья (по метеостанции Прииск Неожиданный) за 1966–1987 гг. Достоверными будем считать данные за конец мая – июль (рис. 2). В случае использования более ранних дат за паводок может быть принят подъем уровней воды, вызванный совместным влиянием таящего снега и жидкого осадков.

На рис. 3 показаны максимальные уровни воды за те же годы наблюдений, вызванные таянием снега.

Таблица 1. Список гидрометеорологических станций, используемых для оценки количества осадков в бассейне р. Абакан [34]

Table 1. List of weather stations used to estimate precipitation in the Abakan river basin [34]

Гидрометеостанции Weather stations	Vz	Гидрометеостанции Weather stations	Vz	Гидрометеостанции Weather stations	Vz
Курагино/Kuragino	0,005	Бея/Beya	-0,27	Шира/Shira	-0,27
Ермаковское/Ermakovskoe	0,005	Абаза/Abaza	-0,18	Хакасская/Khakasskaya	-0,27
Ненастная/Nenastnaya	0,50	Минусинск/Minusinsk	-0,75	Неожиданный/Neozhidanny	0,2
Коммунар/Kommunar	0,25	Оленья Речка/Olenya Rechka	0,3	Таштып/Tashtyp	-0,27
Уйбат/Uyat	-0,27				

Vz – величина орографической добавки, м/с/the value of orographic correction, m/s.

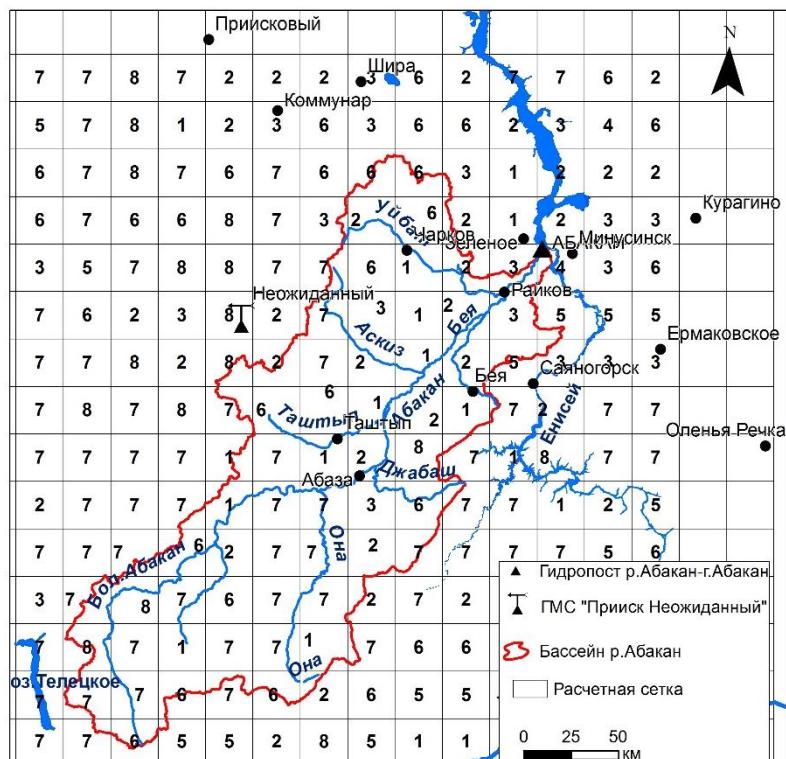


Рис. 1. Матрица для определения орографической добавки к скорости вертикальных движений (м/с): 1) -0,75; 2) -0,27; 3) -0,055; 4) -0,025; 5) 0,005; 6) 0,055; 7) 0,3; 8) 0,75

Fig. 1. Matrix of the orographic correction to the velocity of vertical movements (m/s): 1) -0,75; 2) -0,27; 3) -0,055; 4) -0,025; 5) 0,005; 6) 0,055; 7) 0,3; 8) 0,75

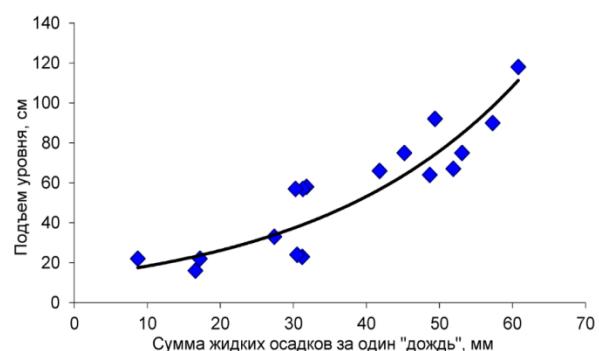


Рис. 2. Максимальные амплитуды подъема уровня воды за счет выпадения жидкого осадка (y = 12,85e^{0,036x}, R² = 0,78). «Один дождь» – период прохождения отдельной фронтальной зоны

Fig. 2. Maximum amplitudes of water level rise due to liquid precipitation (y = 12,85e^{0,036x}, R² = 0,78). «A single rain» is the period of a frontal zone passage

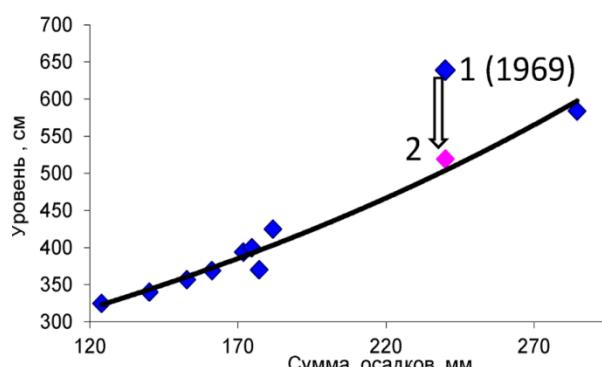


Рис. 3. График связи максимальных уровней воды-(формируемых вследствие снеготаяния) и суммы твердых осадков (y = 200,97e^{0,0038x}, R² = 0,97)

Fig. 3. Dependence of snowmelt-induced maximum water levels on solid precipitation amount (y = 200,97e^{0,0038x}, R² = 0,97)

На примере 1969 г. рассмотрим применение разработанного алгоритма для оценки максимальных уровней периода половодья, обусловленных снеготаянием.

Максимальный уровень воды в 1969 г. наблюдался 31 мая и равнялся 639 см [35]. Однако в период с 23 по 30 мая выпало 65,3 мм осадков. В соответствии с рис. 2 это количество жидкого осадка вызывает подъем уровня на 120 см (точка 1 на рис. 3). Тогда только снеготаяние должно обеспечить уровень (639–120=519 см) – точка 2 на рис. 3, т. е. жидкие

осадки «наложились» на интенсивное таяние, что и вызвало подъем максимального уровня. С учетом поправки на влияние жидких осадков данные по 1969 г. соответствуют представленному на рис. 3 графику.

Проверка разработанного алгоритма на независимых данных (2005–2018 гг.)

В табл. 2 приведены средние по бассейну суммы твердых осадков с учетом орографической добавки и максимальные наблюдаемые уровни на гидропосту р. Абакан–г. Абакан по данным 2005–2018 гг.

Таблица 2. Рассчитанная сумма твердых осадков в бассейне р. Абакан и максимальные уровни воды вследствие снеготаяния

Table 2. Calculated amount of solid precipitation in the Abakan river basin and snowmelt-induced maximum water levels

Год Year	Сумма осадков, мм (ноябрь–март) Precipitation amount, mm (November–March)	Максимальный уровень, см Maximum level, cm	Дата максимального уровня за счет снеготаяния Date of snowmelt-induced maximum levels	Расчетная зависимость суммы осадков от орографической добавки Calculated dependence of precipitation amount on orographic correction
2004–2005	147,5	367	30.04	Экспоненциальная Exponential
2005–2006	196,9	468	18.05	
2006–2007	219,1	342	21.04	
2007–2008	155,8	334	24.05	
2008–2009	180,3	349	22.05	
2009–2010	204,9	420	8.06	Линейная/Linear
2010–2011	214,3	415	19.05	
2011–2012	138,4	329	5.05	
2012–2013	225,2	325	14.06	
2013–2014	165,8	337	29.05	
2014–2015	191,0	381	7.06	Экспоненциальная Exponential
2015–2016	218,7	325	1.06	
2016–2017	193,2	377	19.05	
2017–2018	189,7	379	31.05	

Примечание. Количество твердых осадков вычислялось с учетом орографической добавки по экспоненциальному или линейному уравнению регрессии в зависимости от величины коэффициента детерминации [36]. Для расчетов используется уравнение регрессии с большим значением.

Note. The amount of solid precipitation was calculated with consideration for the orographic correction using an exponential or linear regression equation depending on determination coefficient value [36]. The regression equation with a larger value of R^2 is used for calculations.

Экспоненциальная зависимость $y = ae^{bx}$, используемая для расчета суммы осадков с ноября по май, обеспечена наблюдениями (орографической добавкой по метеостанциям) от -0,75 до +0,50 м/с (табл. 1). Дополнительно в матрице орографической добавки [34] имеются три точки, сведения по которым не приведены в табл. 1, с орографической добавкой +0,75 м/с. По данным 1966–1987 гг. проанализирован вид экспоненциальной зависимости. Установлено, что коэффициент b изменяется от 2,22 (1981–1982 гг.) до 3,66 (1973–1974 гг.). При $b > 3$ и $x \geq 0,75$ наблюдается резкий рост экспоненциальной функции, приводящий к выходу ее из области допустимых «естественных» значений осадков (рис. 4, график 1). Поэтому экспоненциальная функция при $x = 0,75$ в некоторых случаях заменяется линейной функцией. Проверка проводилась следующим образом: по точкам с орографической добавкой от +0,2 до +0,5 строилась зависимость $y = ax + b$ и сравнивались величины суммы осадков при орографической добавке +0,75 м/с. Если разница была небольшой (рис. 4, график 2), то использовались значения, полученные по экспоненциальной функции, в случае значительных расхождений

при $Vz=+0,75$ сумма осадков определялась по зависимости $y = ax + b$.

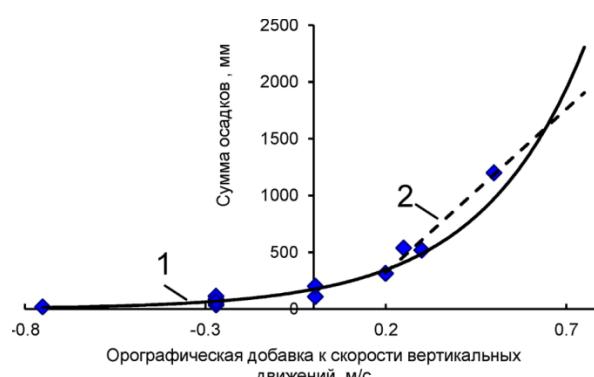


Рис. 4. Графики связи орографической добавки и суммы осадков за ноябрь–май 1971–1972 гг.
 (1: $y = 172,75e^{3,46x}$, $R^2 = 0,91$;
 2: $y = 2883,5x - 257,75$, $R^2 = 0,97$)

Fig. 4. Graphs of relationships between orographic correction and precipitation (November–May 1971–1972)
 (1: $y = 172,75e^{3,46x}$, $R^2 = 0,91$;
 2: $y = 2883,5x - 257,75$, $R^2 = 0,97$)

Аналогичным образом проверялся период с 2004–2005 по 2017–2018 гг. В 2008 г. при $V_z=0,5$ м/с сумма твердых осадков по экспоненциальной зависимости равна 560 мм; а при $V_z=0,75$ м/с – 1200 мм. Естественно в природе подобного резкого увеличения не может быть, поэтому в соответствии с зависимостью $y = ax + b$ сумма осадков при орографической добавке +0,75 м/сек принята 650 мм.

Обсуждение результатов

При анализе максимальных уровней от таяния снега в бассейне реки Чарыш установлено, что на их формирование значительное влияние оказывает промерзание на начальном этапе снегонакопления. Для р. Чарыш, имеющей значительную долю предгорной равнины в общей площади бассейна, осенне промерзание является одним из лимитирующих факторов формирования стока половодья. Для р. Ануя, бассейн которой представляет собой низкогорья и среднегорья, влияния осеннего промерзания на сток половодья не обнаружено [37].

Территория бассейна р. Абакан, расположенного в пределах Алтая–Саянской горной страны, характеризуется наличием двух крупных морфологических единиц (предгорная равнина и низкогорье–среднегорье). Проанализируем влияние осеннего промерзания на сток половодья на морфологически различных участках р. Абакан.

На основе полученных материалов построена зависимость максимальных уровней в створе Абакан–Абакан от величины зимних осадков за счет снеготаяния (рис. 5). Как видим, некоторые точки «отскакивают» от графика. Анализ данных по метеостанции

Прииск Неожиданный показал, что по условиям снегонакопления годы, данные за которые существенно отличаются от регрессионной кривой (рис. 5), ничем не отличаются от остальных лет. Рассмотрим условия формирования снежного покрова на метеостанциях и осадкометрических постах бассейна р. Абакан, попадающих в разные морфологические зоны.

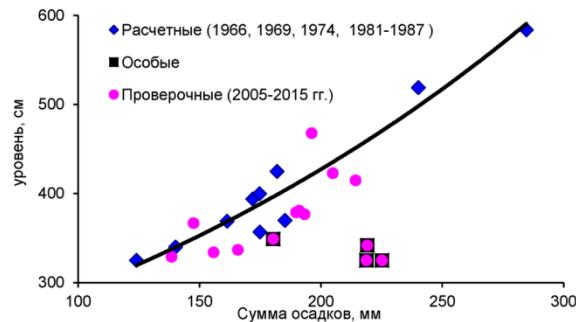


Рис. 5. Зависимость максимальных уровней в створе р. Абакан–г. Абакан от суммы твердых осадков (по бассейну) ($y = 198,78e^{0,0038x}$, $R^2 = 0,93$)

Fig. 5. Dependence of maximum levels at the Abakan–Abakan site on solid precipitation amount (for the basin) ($y = 198,78e^{0,0038x}$, $R^2 = 0,93$)

Метеостанция Абакан

Метеостанция Абакан находится в центральной части Минусинской котловины, на высоте 250 м над уровнем моря. Начальный этап формирования снежного покрова в бассейне реки Абакан (по данным метеостанции Абакан) отображен в табл. 3.

Таблица 3. Начальный этап формирования снежного покрова в бассейне реки Абакан (по данным метеостанции Абакан)

Table 3. Initial level of snow cover formation in the Abakan river basin (according to the data from the Abakan w.s.)

Осень, год Fall, year	Даты первых снегопадов Dates of first snowfalls	Сумма осадков, мм Precipitation amount, mm	Высота снега, см ¹ Snow depth, cm ¹	Осень, год Fall, year	Даты первых снегопадов Dates of first snowfalls	Сумма осадков, мм Precipitation amount, mm	Высота снега, см ¹ Snow depth, cm ¹
2004	5–6.11	1,5	1				
2005	3–11.11	3,5	2				
2006	18–23.11	6,7	5				
2007	10.11	3,8	2				
2008	9–16.11	6,4	4				
2009	4–5.11	2,1	1				
2010	18.11	0,4	0				
2011	9.11	1,7	1				
				2012	5–9.11	7,2	5
				2013	25.11	2,7	2
				2014	18–19.11	0,7	0
				2015	2–4.11	11,3	8
				2016	12.10–5.11	16,7	11
				2017	9–15.11	1,9	1
				2018	25.11	1,0	1

¹Высота снега (см) вычисляется по сумме осадков с учетом плотности снега ($\rho=0,15 \text{ g/cm}^3$).

¹Snow depth (cm) is calculated from precipitation total due to the snow density ($\rho=0,15 \text{ g/cm}^3$).

Годы, указанные в выделенных строках, полностью соответствуют особым «точкам» рис. 5. Как видно, перед сильными осенними морозами (ниже – 10 °C) снег толщиной 4–5 см препятствует сильному промерзанию почвогрунтов, поэтому в весенний период часть воды впитывается, не формируя значительного подъема воды.

Таким образом, даты первых снегопадов являются идентификаторами промерзания. Отсутствие осеннего промерзания уменьшает максимальные уровни на 40–120 см в зависимости от количества твердых осадков, выпавших в осенне–зимний период (рис. 6).

Несмотря на то, что условия по снегонакоплению на метеостанции Абакан позволили объяснить отклонения от графика на рис. 5, использование данных этой метеостанции для прогнозирования максимальных уровней в устье р. Абакан может вызвать серьезные ошибки, т. к. разница в снегонакоплении в годы с различными условиями промерзания весьма невелика.

Гидрологический пост р. Абакан – г. Абаза (с проведением метеорологических наблюдений) расположен в межгорной котловине, в верхнем течении реки Абакан. Высота метеоплощадки над уровнем моря 447 м. Водосбор р. Абакан до створа р. Абакан–

г. Абаза целиком представляет собой низкогорье и среднегорье, в отличие от нижнего участка, расположенного в предгорной равнине (Минусинская котловина). Зависимость максимальных уровней (формируемых вследствие снеготаяния) в створе р. Абакан–г. Абаза от суммы твердых осадков (рис. 7) свидетельствует об отсутствии влияния осеннего промерзания.

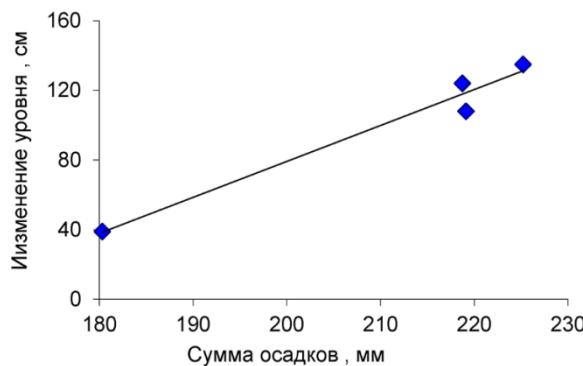


Рис. 6. Зависимость поправки на уменьшение максимального уровня в створе Абакан–Абаза от суммы зимних осадков при слабом промерзании ($y = 2,065x - 333,86, R^2 = 0,97$)

Fig. 6. Dependence of correction for a decrease in maximum levels at the Abakan–Abaza site on winter precipitation amount at weak freezing ($y = 2,065x - 333,86, R^2 = 0,97$)

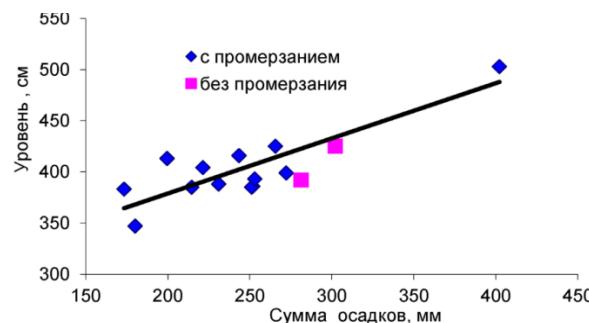


Рис. 7. Зависимость максимальных уровней (формируемых вследствие снеготаяния) в створе Абакан–Абаза от суммы твердых осадков (ноябрь–март) ($y = 0,54x + 270,98, R^2 = 0,73$)

Fig. 7. Dependence of snowmelt-induced maximum levels at the Abakan–Abaza site on solid precipitation amount (November–March) ($y = 0,54x + 270,98, R^2 = 0,73$)

Как видим, различные условия осеннего промерзания в бассейне р. Абакан для створа Абаза не влияют на максимальные уровни, формируемые таянием снега.

При анализе максимальных уровней периода половодья в бассейне реки Абакан, обусловленных снеготаянием, установлено, что на их формирование в районе гидропоста р. Абакана–г. Абакан (предгорная равнина) значительное влияние оказывает промерзание на начальном этапе снегонакопления. В бассейне р. Абакана–г. Абакан зимы без «промерзания» (2006–2007, 2008–2009, 2012–2013, 2015–2016 гг.) выделяются большой толщиной снега на предгорной

равнине перед значительными морозами. Однако для бассейнов, имеющих в подавляющем большинстве горный ландшафт (р. Абакана–г. Абаза), промерзание не является лимитирующим фактором.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования максимальных уровней периода половодья на р. Чарыш (на участке бассейна, расположенного на предгорной равнине) и на р. Ануй (бассейн – низкогорье и среднегорье).

Таким образом, условия осеннего промерзания играют определенную роль для бассейнов, в морфологии которых отмечается значительная доля предгорных равнин.

Алгоритм расчета максимальных уровней периода половодья

Последовательность этапов расчета максимальных уровней за счет снеготаяния продемонстрирована на примере 2016–2018 гг., для которых характерны различные формы графика связи суммы зимних осадков и орографической добавки и различные условия осеннего промерзания почвогрунтов:

1. Определение даты начала снегонакопления (падения твердых осадков). По всем метеостанциям (табл. 1) выбираются средние суточные температуры и осадки за октябрь и ноябрь. Определяется дата устойчивого перехода температуры воздуха на метеостанции через нуль (отрицательные значения), эта дата принимается за начало снегонакопления. Начало снегонакопления может наблюдаться как в октябре, так и в начале ноября.
2. Определение даты окончания периода снегонакопления. Определяется дата устойчивого перехода температуры воздуха на метеостанции через нуль (положительные значения), эта дата, не позже конца марта, принимается за окончание периода снегонакопления.
3. Если в начале снегонакопления или в марте наблюдаются оттепели, то необходима экспертная оценка потери твердых осадков. Например, коэффициент таяния снега принимается равным 3,5–4,0 $\text{мм}/^{\circ}\text{C}/\text{сут.}$, и в соответствии с наблюдавшимися положительными температурами уменьшается количество твердых осадков.
4. Определяются суммы твердых осадков на метеостанциях за период снегонакопления.
5. Строится график связи суммы твердых осадков и орографической добавки к скорости вертикальных движений, определяется уравнение линии тренда (аналогично рис. 4).
6. По уравнению связи (шаг 5) и по значениям V_z (табл. 3) определяется суммы твердых осадков в каждой ячейке матрицы. При расчете суммы осадков по зависимости $y = ax + b$ возможно появление отрицательных значений. Отрицательные значения заменяются на некоторую положительную константу (в наших расчетах 10 мм).
7. Вычисляется среднее значение твердых осадков по всем ячейкам матрицы. Зима 2015–2016 гг. среднее равно 219 мм, зима 2016–2017 гг. – 193 мм, зима 2017–2018 гг. – 190 мм.

8. Проверяются условия осеннего промерзания почвогрунтов по метеостанции Абакан.

Осень 2015 г.: до значительных морозов в период с 1 по 10 ноября на метеостанции Абакан выпало 12,1 мм осадков в твердой фазе. При плотности свежеосевшего снега $0,15 \text{ г}/\text{см}^3$ толщина снега составит 8 см.

Осень 2016 г.: до значительных морозов в период с 12 октября по 5 ноября на метеостанции Абакан выпало 16,7 мм осадков в твердой фазе. При плотности свежеосевшего снега $0,15 \text{ г}/\text{см}^3$ толщина снега составит 11 см.

Осень 2017 г.: до значительных морозов в период с 9 по 15 ноября на метеостанции Абакан выпало 1,9 мм осадков в твердой фазе. При плотности свежеосевшего снега $0,15 \text{ г}/\text{см}^3$ толщина снега составит 1 см.

Таким образом, в расчет максимальных уровней 2016 и 2017 гг. необходимо вводить поправку на учет слабого промерзания.

По уравнению связи (рис. 5) величина максимального уровня за счет таяния снега половодья в 2016 г. без учета слабого промерзания должна быть равна 450 см, величина максимума половодья в 2017 г. (также без учета слабого промерзания) – 407 см. С учетом поправки на слабое промерзание (рис. 6) в 2016 г. максимальный уровень необходимо уменьшить на 120 см, в 2017 – на 60 см. Тогда с учетом поправок на слабое промерзание максимальный уровень в 2016 г. должен быть равен 330 см, в 2017 – 347 см. В 2018 г. максимальный уровень должен быть равен

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борщ С.В., Христофоров А.В. Оценка качества прогнозов речного стока. Серия: Гидрометеорологические прогнозы. – М.: Гидрометеорологический НИЦ РФ, 2015. – 200 с.
- Руководство по гидрологической практике. Т. 2. Управление водными ресурсами и практика применения гидрологических методов. – Женева: ВМО, 2012. – 324 с.
- Бураков Д.А., Гордеев И.Н., Космакова В.Ф. Применение регрессионных зависимостей в долгосрочных прогнозах максимальных уровней воды на примере р. Енисей у г. Кызыла // Вопросы географии Сибири. Вып. 29. – Томск: Изд-во ТГУ, 2009. – С. 5–6.
- Беляев Б.М. Оценка возможности прогнозирования максимальных уровней воды малых рек бассейна Верхней Волги // Вопросы гидрологии, геоэкологии и охраны водных объектов. – Пермь: Изд. Перм. гос. науч. исслед. уч-та, 2016. – С. 123–127.
- Георгиевский Ю.М. Краткосрочные гидрологические прогнозы. – М.: Изд. ЛПИ, 1982. – 100 с.
- Паромов В.В., Шумилова К.А., Гордеев И.Н. Условия формирования половодья большой водности и прогноз наводнения на реке Абакан // Известия Томского политехнического университета. Инженеринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 11. – С. 57–67.
- Hydrological risks in Western Siberia under the changing climate and anthropogenic influences conditions / V.A. Zemtsov, V.V. Paromov, S.G. Kopysov, A.V. Kouraev, S.V. Negrul // International Journal of Environmental Studies. – 2014. – V. 71. – № 5. – P. 611–617.
- Influence of atmospheric circulation on precipitation in Altai Mountains / N. Malygina, T. Papina, N. Kononova, T. Barlyanova // Journal of Mountain Science. – 2017. – V. 14. – № 1. – P. 46–59.
- Impacts of climate changes on water resources in Yellow River Basin, China / Y. Zhu, Z. Lin, J. Wang, Y. Zhao, F. He // Procedia Engineering. – 2016. – V. 154. – P. 687–695.
- Burn D.H., Whitfield P.H. Changes in cold region flood regimes inferred from long record reference gauging stations // Advances in Water Resources. – 2018. – V. 121. – P. 333–349. URL: <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2018.08.017> (дата обращения 13.12.2020).
- Silvestro F., Rebora N. Impact of precipitation forecast uncertainties and initial soil moisture conditions on a probabilistic flood forecasting chain // Journal of Hydrology. – November 2014. – V. 519. – P. 1052–1067.
- Effects of snow cover on soil freezing, water movement, and snowmelt infiltration: A paired plot experiment / Y. Iwata, M. Hayashi, S. Suzuki, T. Hirota, S. Hasegawa // Water resources research. – 2010. – V. 46. – № 9. – Article number W09504. URL: <https://doi.org/10.1029/2009WR008070> (дата обращения 13.12.2020).
- Effects of soil water and heat relationship under various snow cover during freezing-thawing periods in Songnen Plain, China / Q. Fu, R. Hou, T. Li, R. Jiang, P. Yan, Z. Ma, Z. Zhou // Scientific Reports. – 2018. – V. 8. – № 1. – Article number 1325. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19467-y> (дата обращения 13.12.2020).
- Effects of preferential flow on snowmelt partitioning and groundwater recharge in frozen soils / A.A. Mohammed, I. Pavlovskii, E.E. Cey, M. Hayashi // Hydrology and Earth System Science. 2019. – V. 23. – P. 5017–5031. URL: <https://doi.org/10.5194/hess-23-5017-2019> (дата обращения 13.12.2020).
- Effect of snowmelt infiltration on groundwater recharge in a seasonal soil frost area: a case study in Northeast China / X. Du, M. Fang, H. Lv, T. Cheng, P. Hong, C. Liu // Environmental Monitoring and Assessment. – 2019. – V. 191. – Article Number 151. – P. 1–11. URL: <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7285-7> (дата обращения 13.12.2020).
- Дюкарев Е.А. Прогноз глубины промерзания почвы с помощью простейшей регрессионной модели // Вестник Томского государственного университета. – 2014. – № 387. – С. 266–270.

402 см. Реально максимальный уровень половодья в 2016 г. равнялся 345 см, в 2017 г. – 377 см, в 2018 г. – 379 см. Таким образом, разница расчетных и наблюденных уровней не превышает 30 см.

Выводы

1. Разработана методика расчета сумм зимних (ноябрь–март) ежегодных осадков в бассейне р. Абакан, учитывающая физические особенности формирования осадков в горах, в частности орографическую добавку к скорости вертикальных движений.
2. На примере независимых данных показано, что алгоритмы расчета максимальных уровней от таяния снега за период половодья, основанные на регрессионных зависимостях, в условиях изменения циркуляции атмосферы не всегда дают адекватные результаты. Необходима их современная корректировка в связи с процессами промерзания на предгорной равнине.
3. В статье показано, что поправка на изменение уровня при промерзании зависит от суммы зимних осадков. При сумме в 180 мм поправка равна 40 см, при сумме 220 мм – 120 см. Однако требуются дополнительные данные наблюдений для получения более общей статистической зависимости.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук (ИВЭП СО РАН).

17. Состояние геологической среды (недр) территории Сибирского федерального округа в 2016 году. Информационный бюллетень. Вып. 13. АО «Томск-геомониторинг». – Томск: ООО «Д-принт», 2017. – 174 с.
18. Состояние геологической среды (недр) территории Сибирского федерального округа в 2018 году. Информационный бюллетень. Вып. 15. Филиал «Сибирский региональный центр ГМСН», ФГБУ «Гидроспецгеология». – Томск: ООО «Д-принт», 2019. – 218 с.
19. Галахов В.П. Условия формирования и расчет максимальных снегозапасов в горах. – Новосибирск: Наука, 2003. – 104 с.
20. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 16. Ангаро-Енисейский район. Вып. 1. Енисей под ред. А.П. Муранова. – Л.: Гидрометеоиздат, 1973. – 724 с.
21. Многолетние данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши. Т. 1. Вып. 12. Бассейны Енисея (без бассейна Ангара) и Пясины. – Л.: Гидрометеоиздат, 1985. – 463 с.
22. Ежегодные данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши: Ч. 1. Реки и каналы. Т. 1: Вып. 12. Бассейны Енисея (без бассейна Ангара) и Пясины. – Л.: Гидрометеоиздат, 1966–1987. – 23 с.
23. Метеорологический ежемесячник. Ч. 2. Вып. 21. Краснояр. террит. упр. по гидрометеорологии и контролю природ. среды. – Новосибирск, 1966–1987.
24. Булыгина О.Н., Разуваев В.Н., Александрова Т.М. «Описание массива данных суточной температуры воздуха и количества осадков на метеорологических станциях России и бывшего СССР (TTTR)» Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2014620942. URL: <http://meteo.ru/data/162-temperature-precipitation#описание-массива-данных> (дата обращения: 13.12.2020).
25. Справочно-информационный портал «Погода и климат». URL: <http://www.pogodaiklimat.ru> (дата обращения: 17.02.2020).
26. «Расписание Погоды». URL: <https://gr5.ru> (дата обращения: 13.12.2020).
27. Автоматизированная информационная система государственного мониторинга водных объектов. URL: <https://gmvo.skniivh.ru> (дата обращения: 13.12.2020).
28. Георгиевский Ю.М., Шаночкин С.В. Гидрологические прогнозы. – СПб: РГМУ, 2007. – 435 с.
29. Роджерс Р.Р. Краткий курс физики облаков. – Л.: Гидрометеоиздат, 1979. – 232 с.
30. Матвеев Л.Т. Курс общей метеорологии. Физика атмосферы. – Л.: Гидрометеоиздат, 1984. – 752 с.
31. Galakhov V.P., Lovtskaya O.V., Mardasova E.V. Stochastic model for calculation of maximum flood stage in Charysh river using the annual winter precipitation // Eurasian journal of mathematical and computer applications. – 2018. – V. 6. – № 3. – P. 34–44.
32. Прогноз максимальных уровней реки Чарыш в период снеготаяния / В.П. Галахов, Е.С. Попов, Е.В. Мардасова, А.В. Плехова // Известия Алтайского отделения русского географического общества. – 2016. – Т. 42. – № 3. – С. 38–44.
33. Bajjali W. ArcGIS for Environmental and Water Issues (eBook). – Springer International Publishing AG. – 2018. – 348 p. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-61158-7> (дата обращения 13.12.2020).
34. Галахов В.П., Легачева Н.М., Рудька И.Ю. Оценка осадков половодья с помощью орографической добавки к скорости вертикальных движений (на примере реки Абакан) // Известия Алтайского отделения русского географического общества. – 2017. – Т. 44. – № 1. – С. 60–66.
35. Характерные уровни воды рек, каналов, озер и водохранилищ (погодичные данные). Ч. 1. Реки и каналы. Вып. 12. Бассейны Енисея (без бассейна Ангара) и Пясины. – Л.: Гидрометеоиздат, 1989. – 108 с.
36. Карлберг К. Регрессионный анализ в Microsoft Excel. – М.: Диалектика, 2017. – 400 с.
37. Галахов В.П., Самойлова С.Ю., Мардасова Е.В. Влияние условий формирования снежного покрова на сток половодья горной реки (на примере бассейна реки Ануй) // Известия Алтайского отделения русского географического общества. – 2020. – Т. 56. – № 1. – С. 24–33.

Поступила 01.03.2021 г.

Информация об авторах

Галахов В.П., кандидат географических наук, старший научный сотрудник Института водных и экологических проблем СО РАН.

Ловцкая О.В., старший научный сотрудник Института водных и экологических проблем СО РАН.

Мардасова Е.В., старший преподаватель кафедры экономической географии и картографии Института географии Алтайского государственного университета.

UDC 556.161:556.166

CLIMATE CHANGE EFFECT ON MAXIMUM FLOOD STAGES IN ABAKAN RIVER

Vladimir P. Galakhov¹,
galahov@iwep.ru

Olga V. Lovtskaya¹,
lov@iwep.ru

Elena V. Mardasova²,
mardasova_ev@mail.ru

¹ Institute for Water and Environmental Problems SB RAS,
1, Molodezhnaya street, Barnaul, 656038, Russia.

² Altai State University,
61, Lenin avenue, Barnaul, 656049, Russia.

The study topicality relates to the effect of climate changes and increased recurrence of dangerous hydrological events on rivers of southern Siberia. The observed and predicted changes in flood regimes are caused by a variety of factors and require different approaches in order to characterize the types of these changes.

The aim of the study is stochastic modeling of solid precipitation total in the Abakan river basin, establishing relationship between precipitation and maximum water levels in the Abakan river during the flood period under spatial and temporal variability of hydrometeorological factors.

Methods: comprehensive geographical and hydrometeorological analysis, dependence establishment based on long-term hydrometeorological observations using mathematical statistics methods, methods (developed by V.P. Galakhov) for estimating precipitation total in the basin with regard for orographic correction to the velocity of vertical movements in the frontal zone.

Results. The crucial factor in the formation of maximum flood levels is winter precipitation amount. Heavy rainfalls during flood recession may significantly influence the maximum water levels. However, climate changes of recent decades in river mountain basins of southwestern and eastern Siberia are evidence of dependences between autumn soil freezing and formation of snowmelt-induced maximum stages. In some years during the flood period, decreased maximum water levels are probable in basins with prevailing foothill plains, unlike those with overwhelmingly mountainous landscapes. We have developed a method for calculating winter annual precipitation total in the Abakan basin taking into account physical features of precipitation formation in the mountains, in particular the orographic correction to the velocity of vertical movements. The independent data suggest that algorithms for calculating snowmelt-induced maximum stages based on regression dependencies do not always give adequate results, therefore updating with regard for freezing processes in the foothill plain is required. Besides, extra observation data are called for obtaining the general statistical dependence.

Key words:

Abakan River Basin, winter precipitation, orographic correction, velocity of vertical movements, maximum levels.

The research was carried out within the State task of the Institute of Water and Ecological Problems SB Russian Academy of Science.

REFERENCES

1. Borshch S.V., Khristoforov A.V. *Otsenka kachestva prognozov rechnogo stoka. Seriya: Gidrometeorologicheskie prognozy* [Forecast evaluation of river runoff quality. Series: Hydrometeorological forecasts]. Moscow, Gidrometeorologicheskiy NITS RF Publ., 2015. 200 p.
2. *Rukovodstvo po gidrologicheskoy praktike. T.2. Upravlenie vodnymi resursami i praktika primeneniya gidrologicheskikh metodov* [Guide to hydrological practice. Vol. 2. Water management and hydrological methods application in practice]. Geneva, WMO, 2012. 324 p.
3. Burakov D.A., Gordeev I.N., Kosmakova V.F. Primenenie regresionnykh zavisimostey v dolgosrochnykh prognozakh maksimalnykh urovney vody na primeire r. Yenisey u g. Kyzyla [Application of regression dependencies in long-term forecasts of maximum levels by the example of Yenisei river at Kyzyl]. *Voprosy geografii Sibiri*, 2009, no. 29, pp. 5–6.
4. Belyaev B.M. *Otsenka vozmozhnostey prognozirovaniya maksimalnykh urovney vody malykh rek basseyna Verkhney Volgi* [Assessment of probable forecasting maximum levels in small rivers of the Upper Volga basin]. *Voprosy hidrologii, geokologii i okhrany vodnykh obyektor. Materialy regionalnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Hydrology, geocology and water protection issues. Proceedings of Interregional Scientific-Practical Conference]. Perm, PSNRU Publ., 2016. pp. 123–127.
5. Georgiyevskiy Yu.M. *Kratkosrochnyye hidrologicheskie prognozy* [Short-term hydrological forecasts]. Moscow, LPI Publ., 1982. 100 p.
6. Paromov V.V., Shumilova K.A., Gordeev I.N. Conditions of formation of highwater flood and flood forecast on the river Abakan. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 11. pp. 57–67. In Rus.
7. Zemtsov V.A., Paromov V.V., Kopysov S.G., A.V. Kouraev, Negru S.V. Hydrological risks in Western Siberia under the changing climate and anthropogenic influences conditions. *International Journal of Environmental Studies*, 2014, vol. 71, no. 5, pp. 611–617.
8. Malygina N., Papina T., Kononova N., Barlyayeva T. Influence of atmospheric circulation on precipitation in Altai Mountains. *Journal of Mountain Science*, 2017, vol. 14, no. 1, pp. 46–59.
9. Zhu Y., Lin Z., Wang J., Zhao Y., He F. Impacts of climate changes on water resources in Yellow River Basin. *China Procedia Engineering*, 2016, vol. 154, pp. 687–695.
10. Burn D.H., Whitfield P.H. Changes in cold region flood regimes inferred from long record reference gauging stations. *Advances in Water Resources*, 2018, vol. 121, pp. 333–349. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2018.08.017> (accessed 13 December 2020).
11. Silvestro F., Rebora N. Impact of precipitation forecast uncertainties and initial soil moisture conditions on a probabilistic flood forecasting chain. *Journal of Hydrology*, 2014, vol. 519, pp. 1052–1067.
12. Iwata Y., Hayashi M., Suzuki S., Hirota T., Hasegawa S. Effects of snow cover on soil freezing, water movement, and snowmelt infiltration: a paired plot experiment. *Water resources research*, 2010, vol. 46, no. 9. Available at: <https://doi.org/10.1029/2009WR008070> (accessed 13 December 2020).

13. Fu Q., Hou R., Li T., Jiang R., Yan P., Ma Z., Zhou Z. Effects of soil water and heat relationship under various snow cover during freezing-thawing periods in Songnen Plain, China. *Scientific Reports*, 2018, vol. 8, no. 1. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19467-y> (accessed 13 December 2020).
14. Mohammed A.A., Pavlovskii I., Cey E.E., Hayashi M. Effects of preferential flow on snowmelt partitioning and groundwater recharge in frozen soils. *Hydrology and Earth System Science*, 2019, vol. 23, pp. 5017–5031. Available at: <https://doi.org/10.5194/hess-23-5017-2019> (accessed 13 December 2020).
15. Du X., Fang M., Lv H., Cheng T., Hong P., Liu C. Effect of snowmelt infiltration on groundwater recharge in a seasonal soil frost area: a case study in Northeast China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, vol. 191, no. 3. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7285-7> (accessed 13 December 2020).
16. Dyukarev E.A. Soil freezing depth forecast using simple regression model. *Tomsk State University Journal*, 2014, no. 387, pp. 266–270. In Rus.
17. Sostoyanie geologicheskoy sredy (nedr) territorii Sibirsogo federalnogo okruga v 2016 godu [State of the geological environment (subsoil) of the Siberian Federal District territory in 2016]. *Informatsionnyi byulleten*. Vyp. 13. Tomskgeomonitoring. Tomsk, OOO D-print Publ., 2017. 174 p.
18. Sostoyanie geologicheskoy sredy (nedr) territorii Sibirsogo federalnogo okruga v 2018 godu [State of the geological environment (subsoil) of the Siberian Federal District territory in 2016]. *Informatsionnyi byulleten*. Vyp. 15. Filial «Sibirski regionalny tsentr GMSN», FGBU «Gidrospetsgeologiya» Filial «Sibirski regionalny tsentr GMSN», FGBU «Gidrospetsgeologiya». Tomsk, OOO D-print Publ., 2019. 218 p.
19. Galakhov V.P. *Usloviya formirovaniya i raschet maksimalnykh snegozapasov v gorakh* [Conditions for formation and estimation of maximum snow storage in mountains]. Novosibirsk, Nauka Publ., 2003. 104 p.
20. *Resursy poverkhnostnykh vod SSSR. T. 16. Vyp. 1. Angaro-Yeniseyskiy rayon. Yenisey* [Surface water resources in the USSR. Vol. 16. Iss. 1. Angaro-Yeniseyskiy region. Yenisey]. Ed. by A.P. Muranov. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1973. 724 p.
21. *Mnogoletnie dannye o rezhime i resursakh poverkhnostnykh vod sushi*. T. 1. Vyp. 12. *Basseyny Yeniseya (bez basseyna Angary) i Pyasiny* [Long-term data of surface water regime and resources. Vol. 1. Iss. 12. Basins of the Yenisei (without the Angara basin) and Pyasina]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1985. 463 p.
22. *Ezhegodnye dannye v rezhime i resursakh poverkhnostnykh vod sushi: Ch. 1. Reki i kanaly. T. 1: Vyp. 12. Basseyny Yeniseya (bez basseyna Angary) i Pyasiny* [Annual data of surface water regime and resources: P. 1. Rivers and canals. Vol. 1. Iss. 12. Basins of the Yenisei (without the Angara basin)]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1966–1987. 23 p.
23. *Meteorologicheskiy ezhemesyachnik* [Meteorological Monthly]. Ch. 2. Vyp. 21. Novosibirsk, 1966–1987.
24. Bulygina O.N., Razuvaev V.N., Alexandrova T.M. *Opisanie massiva dannikh sutochnoy temperatury vozdukh i kolichestva osadkov na meteorologicheskikh stantsiyakh Rossii i byvshego SSSR. Svidetelstvo o gosudarstvennoy registratsii bazy dannykh no. 2014620942*. [Description of the data array of the daily air temperature and the amount of precipitation at Russia and the former USSR weather stations (TTTR). Certificate of the database state registration No 2014620942]. Available at: <http://meteo.ru/data/162-temperature-precipitation> (accessed: 13 December 2020).
25. *Spravochno-infomatsionny portal «Pogoda i klimat»* [Reference and information portal «Weather and Climate】. Available at: <http://www.pogodaiklimat.ru> (accessed 13 December 2020).
26. *Raspisaniye pogody* [Reliable prognosis]. Available at: <https://rp5.ru> (accessed 13 December 2020).
27. *Avtomatizirovannaya informatsionnaya sistema gosudarstvennogo monitoring vodnykh obyektor* [Automated information system for state monitoring of water bodies]. Available at: <https://gmvo.skniivh.ru> (accessed 13 December 2020).
28. Georgievskiy Yu.M., Shanochkin S.V. *Gidrologicheskie prognozy* [Hydrological forecasts]. St.-Peterburg, RGMU Publ., 2007. 435 p.
29. Rogers R.R. *Kratkiy kurs fiziki oblakov* [A short course in cloud physics]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1979. 232 p.
30. Matveev L.T. *Kurs obshchey meteorologii. Fizika atmosfery* [The course of general meteorology. Physics of Atmosphere]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1984. 752 p.
31. Galakhov V.P., Lovtskaya O.V., Mardasova E.V. Stochastic model for calculation of maximum flood stage in Charysh River using the annual winter precipitation. *Eurasian journal of mathematical and computer applications*, 2018, vol. 6, no. 3, pp. 34–44.
32. Galakhov V.P., Popov E.S., Mardasova E.V., Plekhova A.V. Forecast of maximum stage in Charysh river during the snowmelt. *Bulletin of the Altay branch of the Russian Geographical society*, 2016, vol. 42, no. 3, pp. 38–44. In Rus.
33. Bajjali W. *ArcGIS for environmental and water issues (eBook)*. Springer International Publishing AG, 2018. 348 p. Available at: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-61158-7> (accessed 13 December 2020).
34. Galakhov V.P., Legacheva N.M., Rudyka I.Yu. Flood precipitation estimate based on orographic change in vertical air motion (river Abakan as a case study). *Bulletin of the Altay branch of the Russian Geographical society*, 2017, vol. 44, no. 1, pp. 60–66. In Rus.
35. Kharakternye urovni vody rek, kanalov, ozer i vodokhranilishch (pogodichnye dannye). Ch. 1. Reki i kanaly. Vyp. 12. *Basseyny Yeniseya (bez basseyna Angary) i Pyasiny*. [Typical water levels of rivers, canals, lakes and reservoirs (year data). P. 1. Rivers and canals. Iss. 12. Basins of the Yenisei (without the Angara basin) and Pyasina]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1989. 108 p.
36. Carlberg C. *Regression Analysis Microsoft Excel*. USA, Pearson Higher Ed, 2016. 351 p.
37. Galakhov V.P., Samoylova S.Yu., Mardasova E.V. Effect of a ratio of large morphological units of a mountain basin on snowmelt runoff. *Bulletin of the Altay branch of the Russian geographical society*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 24–33. In Rus.

Received: 1 March 2021.

Information about the authors

- Vladimir P. Galakhov**, Cand. Sc., senior researcher, Institute for Water and Environmental Problems SB RAS.
Olga V. Lovtskaya, senior researcher, Institute for Water and Environmental Problems SB RAS.
Elena V. Mardasova, senior lecturer, Altai State University.

УДК 553.461:549.28

АКЦЕССОРНАЯ ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ИЗ ХРОМИТИТОВ ХАРЧЕРУЗСКОГО УЛЬТРАМАФИТОВОГО МАССИВА (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Юричев Алексей Николаевич,
juratur@sibmail.com

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

Актуальность исследования обусловлена недостаточной всесторонней изученностью минералогических аспектов ультрамафитовых реститовых массивов, что не дает возможности их обобщения на минералогическом уровне и восстановления полной истории их формирования и преобразования, а также решения целого ряда спорных вопросов петрологии данных объектов. Минералогия акцессорной рудной минерализации из реститовых ультрамафитов является слабо изученным направлением.

Цель: изучение акцессорной золото-серебряной минерализации в массивных (средне- и густовкрапленных) хромититах Харчерузского ультрамафитового массива Полярного Урала, реконструкция механизма ее формирования.

Методы: изучение рудной минерализации в анишлифах с использованием поляризационного микроскопа AxioScope Carl Zeiss; диагностика химического состава рудной минерализации методом рентгеноспектрального микроанализа с применением электронного сканирующего микроскопа Tescan Mira 3 LMU с энергодисперсионным детектором UltimMax100 (Oxford Instruments).

Результаты. Впервые в средне-густовкрапленных хромититах Харчерузского ультрамафитового массива Полярного Урала диагностирована акцессорная золото-серебряная минерализация, представленная трехкомпонентным твердым раствором Au–Cu–Ag, отвечающим по химическому составу медистому золоту (купроауриду), и сульфидом серебра – акантитом (Ag₂S). Формирование выявленного акантита, очевидно, было связано с наложенными метаморфическими процессами преобразования исходных ультраосновных пород. Однако вопрос генетической природы Au–Cu–Ag трехкомпонентной природной триады не столь однозначен и требует дополнительного, более глубокого изучения. Не исключается, что выявленное в хромититах медистое золото может относиться к первично мантийному типу, в генезисе которого метаморфические коровье процессы, связанные с заимствованием металлов, находящихся в рассеянном виде в реститовых ультрамафитах или вмещающих породах рамы, не играли какой-либо существенной роли. В пользу этого также свидетельствует близкий состав выявленного купроаурида с медистым золотом из хромититов Войкаро-Сынинского массива, входящего наряду с Харчерузским массивом в состав Хадатинского офиолитового пояса и, очевидно, имеющего с ним общий глубинный мантийный источник.

Ключевые слова:

Полярный Урал, Харчерузский массив, реститовые ультрамафиты, хромититы, Au–Cu–Ag сплав, акантит, химический состав, генезис.

Введение

В складчатых структурах Урала сконцентрировано значительное количество проявлений золото-серебряной минерализации, в основном локальных по своим масштабам и сосредоточенных преимущественно в преобразованных породах ультраосновного состава [1, 2]. Их распространность характеризуется крайней неравномерностью: преобладающее число проявлений локализовано в массивах альпинотипных ультрамафитов рифейского и раннепалеозойского возрастов, и лишь в незначительном количестве они обнаруживаются в зональных и стратiformных мафит-ультрамафитовых комплексах. Проявления золото-серебряной минерализации в альпинотипных ультрамафитовых массивах наиболее широко распространены на Южном Урале, тогда как на Среднем и Северном Урале они выявлены в единичных объектах. Однако при этом в последних широко проявлена промышленная группа золотоносных россыпей водотоков, дренирующих склоны ультрамафитовых тел [3].

Находки же минералов золота и серебра в рудных хромитах реститовых ультрамафитов являются явлением крайне редким, характеризующимся до настоящего времени слабой изученностью и неоднозначной генетической интерпретацией. Последнее обстоятель-

ство преимущественно связано с ограниченным аналитическим заделом по химизму данных рудных минералов, обусловленным сложностью их поиска и последующего анализа (микроскопические размеры (до ~10 мкм) выделений и незначительные (до ~0,1 %) содержания).

В настоящей статье показана акцессорная золото-серебряная минерализация, впервые обнаруженная и проинтерпретированная методом рентгеноспектрального микроанализа автором в массивных (средне- и густовкрапленных) хромититах Харчерузского ультрамафитового массива Полярного Урала.

Геологическая характеристика объекта исследования

Реститовый ультрамафитовый Харчерузский массив, наряду с ультрамафитовыми массивами Рай-Из, Войкаро-Сынинский и Сым-Кеу, формирует Хадатинский офиолитовый пояс, заканчивающий на севере цепочку офиолитовых комплексов Полярного Урала (рис. 1).

Морфологически массив представляет собой пластинообразное тело субширотного простирания протяженностью ~18 км, при максимальной ширине ~7 км (в западной части), разделенное в центральной части субмеридиональным разломом северо-восточного про-

стирания на западный и восточный блоки. Характер контактов реститовых ультрамафитов с вмещающими породами повсеместно тектонический. Породы вмещающей рамы в основном представлены амфиболи-

тами и пироксенсодержащими амфиболитами (реже); с северо-запада и на юго-востоке – к ультрамафитам непосредственно примыкают метаморфизованные (соссюритизированные) габбро.

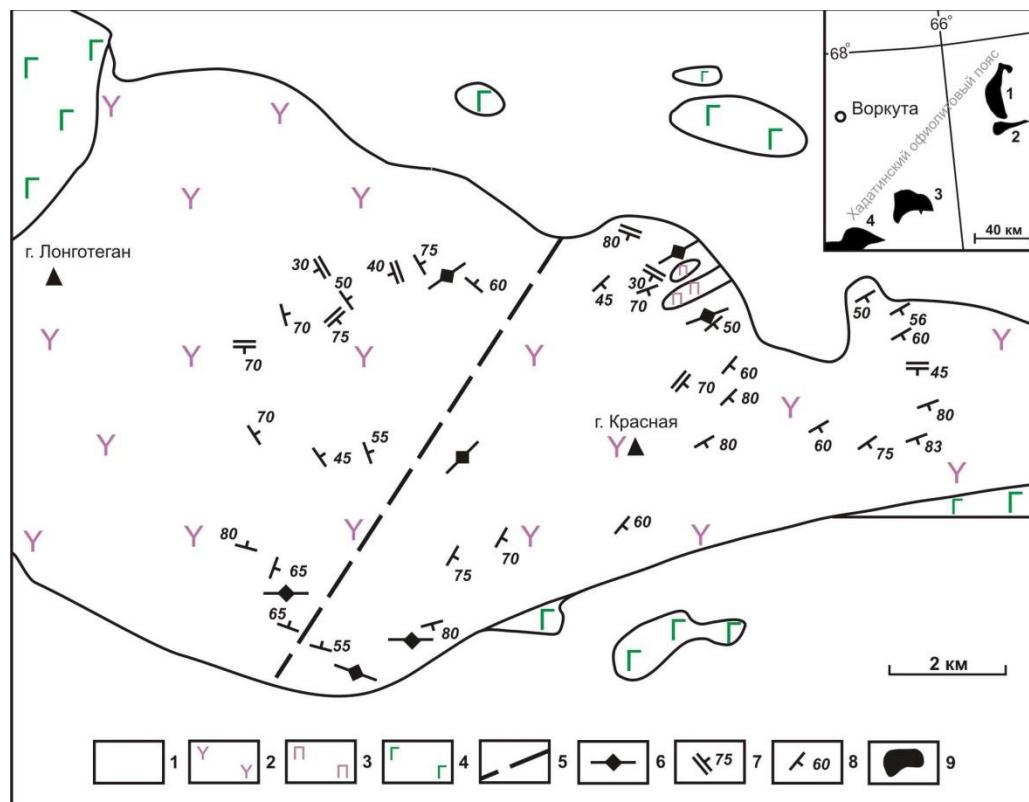


Рис. 1. Схематизированная геологическая карта Харчерузского массива и его географическое положение (врезка) в структуре Полярного Урала [4]. 1 – четвертичные отложения; 2 – дуниты, гарцбургиты; 3 – верлиты, клинопироксениты; 4 – габброиды; 5 – разлом; 6–8 – элементы залегания: 6 – хромитовых тел, 7 – уплощенности зерен оливина, 8 – кливажа пластического течения; 9 – массивы ультрамафитов: 1 – Сым-Кей, 2 – Харчерузский, 3 – Рай-Из, 4 – Войкаро-Сынынинский

Fig. 1. Schematized geological map of the Kharcheruz massif and its geographical position (inset) in structure of the Polar Urals [4]. 1 – Quaternary deposits; 2 – dunites, harzburgites; 3 – wehlrites, clinopyroxenites; 4 – gabbroides; 5 – fault; 6–8 – elements of occurrence: 6 – chromite bodies, 7 – flattened olivine grains, 8 – cleavage of plastic flow; 9 – ultramafic massifs: 1 – Syum-Keu, 2 – Kharcheruzsky, 3 – Rai-Iz, 4 – Voikaro-Synyinsky

В петрографическом отношении Харчерузский массив представлен преимущественно реститованными дунитами и их серпентинизированными разностями, среди которых в западной части массива иногда отмечаются уцелевшие реликтовые линзы гарцбургитов, а также мелкие тела габброидов, обычно интенсивно метасоматически измененные. В экзоконтактовых зонах последних нередко обнаруживаются верлиты и клинопироксениты, которые, как установлено ранее, являются отражением высокотемпературных реакционно-метасоматических процессов [4].

В реститованных дунитах обнаружены ориентированные линзообразные тела хромититов, которые нередко группируются в рудные зоны, характеризующиеся преимущественно субширотным простиранием. Протяженность отдельных тел обычно не превышает ~10 м при мощностях до ~1 м. Количество хромшпинелидов значительно варьирует от 10 до 50...90 %, с образованием от убоговкрапленных до густовкрапленных и сливных рудопроявлений [5].

Для хромититов характерны повышенные содержания платиноидов, детальная характеристика распределения которых дана в работе [6].

Методика исследования

Для решения поставленных в работе задач применен классический подход минераграфического изучения акцессорных рудных минералов с диагностикой их химического состава методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием растровой электронной микроскопии [7]. Изучение отдельных акцессорных рудных зерен и их агрегатов выполнено на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira 3 LMU, интегрированном с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа UltimMax100 (Oxford Instruments) в ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» ТГУ (г. Томск), аналитик Е.В. Корбовяк.

Перед непосредственным исследованием на сканирующем микроскопе из представительных образцов средне-

и густовкрапленных хромититов были изготовлены плоскопараллельные анишлифы толщиной ~3...4 мм, с последующим нанесением на них отполированные поверхности тонкого слоя углерода (~25...30 нм).

Измерения проводились на вольфрамовом катоде при ускоряющем напряжении 20 кВ, текущем токе 15 нА и времени набора спектра 80 с. Диаметр пучка зонда ~2 мкм. В качестве эталонов сравнения применялись стандарты MAC (55 Standard Universal Block Layout+F/Cup № 6835).

Анализ полученных результатов

Изучение аксессорной благороднометальной минерализации выполнено в средне- и густовкрапленных хромититах, отобранных из линзообразных рудных тел среди реставрованных дунитов Харчерузского ультрамафитового массива. Отобранные образцы хромититов сложены мелко-среднезернистым (0,5...3,0 мм) агрегатом зерен хромшпинелидов, сопровождающихся небольшим количеством вторичных силикатов, представленных преимущественно лизардит-антигоритовой ассоциацией и киммереритом (хромосодержащим хлоритом). Хромшпинелиды по химическому составу соответствуют преимущественно хромитам и, в меньшей степени, субферрихромитам. Они умеренно-высокохромисты ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \sim 53\ldots65\%$) при магнезиальности ($\text{MgO} \sim 5\ldots9\%$) и глиноземистости ($\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 3\ldots8\%$).

Учитывая микроскопические выделения изучаемой минерализации, ее обнаружение и диагностика представились возможными только путем трудоемкого детального изучения всей рабочей поверхности анишлифов хромититов под микроскопом. В процессе исследования автором впервые установлены трехкомпонентный твердый раствор Au–Cu–Ag, соответствующий по химическому составу медистому золоту (купроауриду), и сульфид серебра – акантит (Ag_2S). Они в основном отмечаются в виде редких обособленных зерен размером первые микроны (максимально до ~10 мкм), приуроченных, преимущественно, к мелким трещинкам и зонкам кавернозности внутри зерен хромшпинелидов.

Трехкомпонентные природные сплавы Au–Cu–Ag имеют неправильную комковатую форму, с вмято-пластичной и чешуйчатой скульптурой отдельных индивидов (рис. 2, а–г). В их химическом составе существенно преобладают два компонента: золото (54,9...62,9 %) и медь (29,5...38,1 %), а серебро отмечается в виде постоянной примеси (5,4...8,7 %) (табл. 1). При этом отмечено, что при достаточно широких границах смесимости золота и меди практически всегда сохраняется их пропорциональное соотношение, стремящееся к $\text{Au}/\text{Cu}=2/1$. В отношении других химических элементов диагностированная природная триада характеризуется «стерильностью».

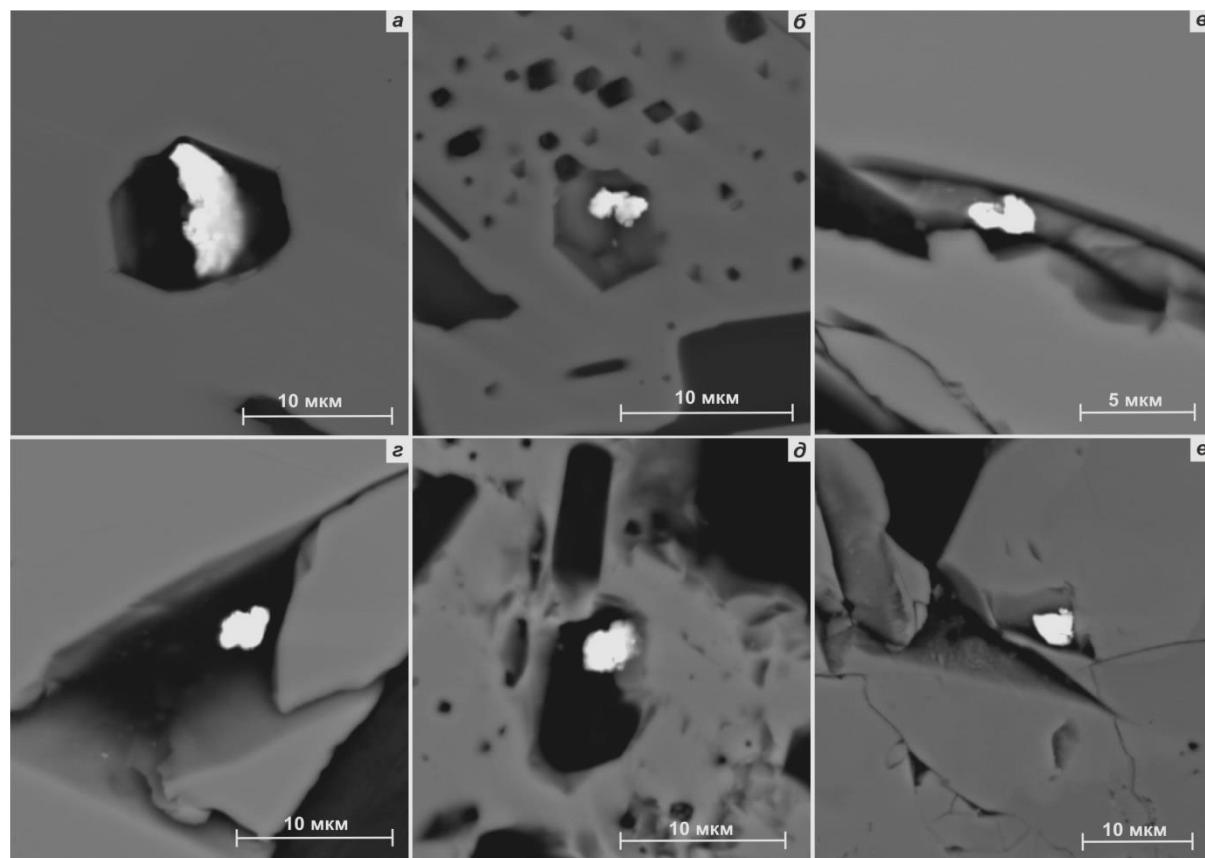


Рис. 2. Микровключения трехкомпонентного твердого раствора Au–Cu–Ag (а–г) и акантита (д, е) в хромитовой матрице (серое) густовкрапленных хромититов из Харчерузского ультрамафитового массива. Изображения в обратно-отраженных электронах

Fig. 2. Microinclusions of three-component solid solutions of Au–Cu–Ag (a–g) and acanthite (d, e) in chromite matrix (gray) of densely disseminated chromitites from Kharcheruz ultramafic massif. BSE images

Таблица 1. Химический состав медистого золота из хромититов Харчерузского ультрамафитового массива, вес. %
Table 1. Chemical composition of cuprous gold from chromitites of the Kharcheruz ultramafic massif, wt. %

Образец/Sample	Au	Cu	Ag	Сумма/Sum	Формула/Formula
Xз 15/1-16-284	56,56	36,51	6,26	99,33	$\text{Cu}_{0,63}\text{Au}_{0,31}\text{Ag}_{0,06}$
Xз 15/1-16-288	58,14	35,40	6,58	100,12	$\text{Cu}_{0,61}\text{Au}_{0,32}\text{Ag}_{0,07}$
K-26/1-7-87	55,22	38,09	6,64	99,95	$\text{Cu}_{0,64}\text{Au}_{0,30}\text{Ag}_{0,06}$
3398/2-1-217	57,93	34,10	7,36	99,4	$\text{Cu}_{0,60}\text{Au}_{0,33}\text{Ag}_{0,07}$
K-15-2-227	55,02	38,07	6,03	99,12	$\text{Cu}_{0,64}\text{Au}_{0,30}\text{Ag}_{0,06}$
K-15-12-328	60,23	30,65	7,59	98,47	$\text{Cu}_{0,56}\text{Au}_{0,36}\text{Ag}_{0,08}$
7-7/1-23	58,41	32,28	7,91	98,60	$\text{Cu}_{0,58}\text{Au}_{0,34}\text{Ag}_{0,08}$
7-7/1-52	58,63	32,67	8,29	99,59	$\text{Cu}_{0,58}\text{Au}_{0,33}\text{Ag}_{0,09}$
7-7/1-57	59,99	31,52	8,75	100,26	$\text{Cu}_{0,56}\text{Au}_{0,35}\text{Ag}_{0,09}$
Xз 15/4-71	60,18	32,62	5,76	98,57	$\text{Cu}_{0,59}\text{Au}_{0,35}\text{Ag}_{0,06}$
Xз 15/4-86	61,86	33,25	7,10	102,21	$\text{Cu}_{0,57}\text{Au}_{0,35}\text{Ag}_{0,08}$
Xз 15/4-95	60,43	30,51	8,35	99,29	$\text{Cu}_{0,56}\text{Au}_{0,35}\text{Ag}_{0,09}$
Xз 15/4-96	59,67	30,64	8,39	98,7	$\text{Cu}_{0,56}\text{Au}_{0,35}\text{Ag}_{0,09}$
Xз 15/4-100	59,77	32,62	7,32	99,71	$\text{Cu}_{0,58}\text{Au}_{0,34}\text{Ag}_{0,08}$
Xз 15/4-116	62,90	31,60	7,31	101,81	$\text{Cu}_{0,56}\text{Au}_{0,36}\text{Ag}_{0,08}$
Xз 15/4-117	58,57	33,41	8,24	100,22	$\text{Cu}_{0,59}\text{Au}_{0,33}\text{Ag}_{0,08}$
Xз 15/4-120	58,04	33,65	8,28	99,97	$\text{Cu}_{0,59}\text{Au}_{0,33}\text{Ag}_{0,08}$
Xз 15/4-121	58,12	33,67	7,61	99,4	$\text{Cu}_{0,59}\text{Au}_{0,33}\text{Ag}_{0,08}$
Xз 15/4-122	58,57	33,66	7,48	99,71	$\text{Cu}_{0,59}\text{Au}_{0,33}\text{Ag}_{0,08}$

Прослежена закономерность по взаимному сонахождению выявленного медистого золота с минералами элементов платиновой группы (ЭПГ) – сульфидами лаурит-эрлиманитового ряда с преимущественно осмиевой специализацией. При этом в последних также постоянно диагностируется незначительное количество меди в составе (до 2,9 %).

Аканит отмечается в виде единичных мелких таблитчатых выделений размером не более 4 мкм (рис. 2, *d*, *e*). В его составе нередко диагностируется изоморфная к серебру примесь железа (до 1,4 %) (табл. 2). В отношении остальных элементов минерал является «стерильным».

Таблица 2. Химический состав акантита из хромититов Харчерузского ультрамафитового массива, вес. %
Table 2. Chemical composition of acanthite from chromitites of the Kharcheruz ultramafic massif, wt. %

Образец/Sample	Ag	Fe	S	Сумма/Sum	Формула/Formula
K-15-7-269	87,22	—	12,34	99,56	$\text{Ag}_{2,10}\text{S}_{0,90}$
K-15-10-321	86,73	—	12,95	99,68	$\text{Ag}_{1,99}\text{S}_{1,01}$
K-15-10-322	86,22	—	13,34	99,56	$\text{Ag}_{1,92}\text{S}_{1,08}$
K-15-11-324	84,97	1,30	13,75	100,03	$(\text{Ag}_{1,85}\text{Fe}_{0,05})_{1,90}\text{S}_{1,10}$
K-15-11-325	85,64	1,43	13,69	100,76	$(\text{Ag}_{1,86}\text{Fe}_{0,06})_{1,92}\text{S}_{1,08}$
K-26/2-14-193	86,97	0,18	12,41	99,57	$(\text{Ag}_{2,08}\text{Fe}_{0,01})_{2,09}\text{S}_{0,91}$
K-26/2-18-213	86,38	0,87	13,01	100,26	$(\text{Ag}_{1,97}\text{Fe}_{0,04})_{2,01}\text{S}_{0,99}$
K-26/2-18-214	86,51	—	12,76	99,27	$\text{Ag}_{2,01}\text{S}_{0,99}$
K-26/2-18-215	86,18	0,75	12,32	99,25	$(\text{Ag}_{2,08}\text{Fe}_{0,03})_{2,11}\text{S}_{0,89}$

Отдельные химические анализы минерала показывают повышенную роль серебра в составе (до 90 %). Подобная тенденция, очевидно, связана с наличием в более крупных выделениях акантита микроскопических включений самородного серебра. Подобный прагенезис часто отмечается в сульфидных сереброродящих рудах как продукт проявления эпимагматических гидротермальных процессов [8, 9].

Автором также отмечена пространственная связь по взаимному сонахождению акантита и минералов ЭПГ: все образцы, в которых выявлялся акантит, содержали аксессорные зерна платиноидов.

Таким образом, принимая вышеизложенное, первичные химические характеристики трехкомпонентного твердого раствора (количественные содержания элементов-примесей и их соотношение в составе описанных медистых золотин) могут нести ценную информацию о специфике состава родоначального рестита и обстановке физико-химической среды, а также выступать в качестве своеобразных маркерных меток при сравнительном анализе хромититов и вмещающих их реститовых уль-

трамафитов из аналогичных объектов на данной территории и в пределах других складчатых провинций.

Заключение

Впервые в массивных (средне- и густовкрапленных) хромититах, отобранных из линзообразных рудных тел среди реставрованных дунитов Харчерузского ультрамафитового массива Полярного Урала, диагностирована аксессорная золото-серебряная минерализация, представленная природным твердым сплавом Au–Cu–Ag и акантитом.

По химическому составу и соотношению компонентов выделенная природная триада соответствует медистому золоту (купроауриду), которое обнаруживает значительное сходство с подобными природными сплавами из родингитов золотого месторождения Золотая Гора (Карабашский ультрамафитовый массив, Южный Урал), из хромититов арсенидного никель-кобальтового месторождения Бени-Буазера (Марокко) и из хромититов Войкаро-Сынинского ультрамафитового массива (Полярный Урал) (рис. 3).

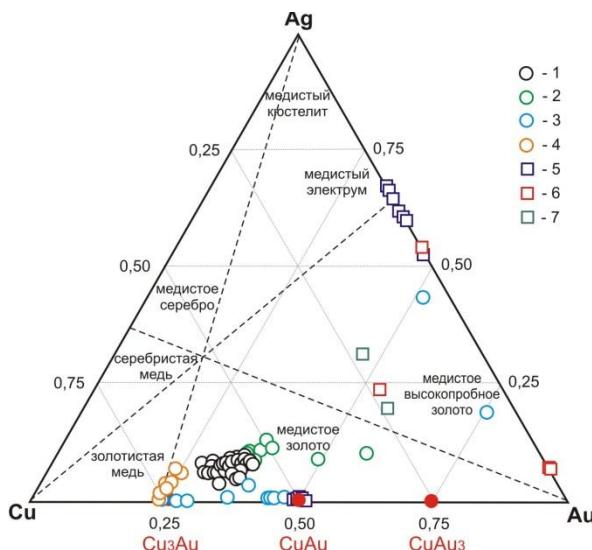


Рис. 3. Тройная диаграмма Cu–Au–Ag с составами (ат. доли) трехкомпонентных природных сплавов золота, меди и серебра из различных ультрамафитовых объектов. 1 – хромититы Харчерузского ультрамафитового массива (Полярный Урал); 2 – хромититы арсенидного никель-cobальтового месторождения Бени-Буазера (Марокко) [10]; 3 – родингиты золотого месторождения Золотая Гора (Карабашский ультрамафитовый массив, Южный Урал) [11, 12]; 4 – хромититы Войкаро-Сынинского ультрамафитового массива (Полярный Урал) [13, 14]; 5 – хромититы и серпентиниты Агардагского ультрамафитового массива (Южная Тыва) [15]; 6 – магмит-ультрамафиты Хурай-Жалгинского массива (Восточный Саян) [16]; 7 – ультрамафиты Оспинско-Китайского массива (Восточный Саян) [17, 18]

Fig. 3. Triple diagram Cu–Au–Ag with compositions (atom fraction) of three-component natural alloys of gold, copper and silver from various ultramafic objects. 1 – chromitites of the Kharcheruz ultramafic massif (Polar Urals); 2 – chromitites of the arsenide nickel-cobalt deposit of Beni-Bousera (Morocco) [10]; 3 – rodingites of Zolotaya Gora gold deposit (Karabash ultramafic massif, South Urals) [11, 12]; 4 – chromitites of Voikaro-Synyinsky ultramafic massif (Polar Urals) [13, 14]; 5 – chromitites and serpentinites of Agardagsky ultramafic massif (South Tuva) [15]; 6 – mafite-ultramafites of Khurai-Zhalginsky massif (Eastern Sayan) [16]; 7 – ultramafites of Ospinsko-Kitoisky massif (Eastern Sayan) [17, 18]

При этом ранние редкие находки золотин собственно в реститовых ультрамафитах (преимущественно серпентинитах) Южного Урала, Восточного Саяна и Южной Тувы по химическому составу соответствуют электруму или медистому высокопробному золоту и характеризуются либо полным отсутствием меди, либо присутствием последней в существенно меньших количествах, а также частым нали-

чием в составе примеси ртути и палладия. Отмечено, что в отдельных ультрамафитовых массивах в аксессорных количествах Au–Cu–Ag сплавы диагностируются как в хромититах, так и во вмещающих их реститовых ультрамафитах. Но последние отличаются по своему химизму. Например, в пределах Агардагского ультрамафитового массива (Южная Тыва) в хромититах фиксируется только медистое золото (аурикуприд), а во вмещающих реститовых ультрамафитах – исключительно золотистое серебро (рис. 3). Подобное наблюдение позволяет сделать предположение о тесной генетической связи высокомедистого золота с хромшпинелидами.

Формирование и концентрацию выявленного акантита автор склонен связывать с наложенными метасоматическими (низкотемпературными гидротермальными) процессами преобразования исходных ультраосновных пород. Однако вопрос генетической природы выявленной Au–Cu–Ag трехкомпонентной природной триады не столь однозначен и требует дополнительного более глубокого изучения. На данном этапе однозначно ясно только то, что ее нельзя анализировать обособленно от генетических закономерностей поведения хромшпинелидов и находящихся в тесной ассоциации аксессорных минералов ЭПГ.

Детальный литературный анализ, посвященный генетическим вопросам золотой минерализации в реститовых ультрамафитовых массивах, сводит имеющиеся выводы к единой доминирующей точке зрения о переотложении и локализации такой минерализации в позднюю историю становления массивов альпинотипных ультрамафитов при их метаморфической и метасоматической трансформации [14, 19–24]. Тем не менее автор работы, наряду с другими исследователями [25], не исключает, что выявленные находки медистого золота непосредственно в хромититах могут относиться и к первично мантийному типу, в генезисе которого метаморфические коровые процессы, связанные с заимствованием металлов, находящихся в рассеянном виде в реститовых ультрамафитах или вмещающих породах рамы, не играли какой-либо существенной роли. В пользу этого свидетельствуют высокие концентрации меди в изученной триаде, отражающие высокотемпературный режим ее формирования [26, 27], а также близкий состав выявленного медистого золота с медистым золотом из хромититов Войкаро-Сынинского массива, входящего наряду с Харчерузским массивом в состав Хадатинского офиолитового пояса и, очевидно, имеющих общий глубинный мантийный источник.

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**
- Мурзин М.В. Золотое оруденение в ультрамафитах Урала // Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения: сборник трудов конференции. – Екатеринбург, 2009. – С. 61–64.

- Jones R.S. Gold in igneous, sedimentary and metamorphic rocks. Geological survey circular 610. – Washington: United States Department of the Interior, 1969. – 28 p.
- Мурзин В.В., Суставов С.Г., Мамин Н.А. Золотая и платиноидная минерализация россыпей Верх-Нейвинского массива

- альпинотипных гипербазитов (Средний Урал). – Екатеринбург: УГГА, 1999. – 93 с.
4. Чернышов А.И., Юричев А.Н. Структурная эволюция дунитов и хромититов Харчерузского массива (Полярный Урал) // Геотектоника. – 2016. – № 2. – С. 62–77.
 5. Юричев А.Н., Чернышов А.И. Хромититы Харчерузского блока массива Сым-Кей: вещественный состав и генезис руд (Полярный Урал) // Известия Томского политехнического университета. Инженеринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 8. – С. 6–16.
 6. Юричев А.Н., Чернышов А.И., Корбояк Е.В. Платиноносность хромититов Харчерузского ультрамафитового массива (Полярный Урал): новые данные // Записки Российской минералогического общества. – 2020. – Т. 149. – № 3. – С. 38–53.
 7. Reed S.J.B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. – N.Y.: Cambridge University Press, 2005. – 189 p.
 8. Юричев А.Н. Акцессорные сульфиды и арсениды из хромититов Эргакского ультрамафитового массива, Западный Саян // Руды и металлы. – 2019. – № 3. – С. 71–79.
 9. Yurichev A.N., Chernyshov A.I. New ore minerals from the Kingash ultramafic massif, Northwestern Eastern Sayan // Geology of Ore Deposits. – 2017. – V. 59. – № 7. – P. 626–631.
 10. Oen I.S., Kieft C. Nickeline with pyrrhotite and cubanite exsolutions, Ni-Co rich loellingite and an AuCu alloy in Cr-Ni ores from Beni-Bousera, Morocco // Neues Jahrbuch Fur Mineralogie, Monatshefte. – 1974. – P. 1–8.
 11. Physicochemical model of formation of Cu-Ag-Au-Hg solid solutions and intermetallic alloys in the rodingites of the Zolotaya Gora gold deposit (Urals, Russia) / V.V. Murzin, K.V. Chudnenko, G.A. Palyanova, D.A. Varlamov, E.A. Naumov, F. Pirajno // Ore Geology Reviews. – 2018. – V. 93. – P. 81–97.
 12. Новые данные по кристаллохимии и свойствам природных интерметаллических соединений системы медь–золото / М.И. Новгородова, А.И. Цепин, А.И. Горшков, И.М. Кудревич, Л.Н. Вяльсов // Записки Всесоюзного минералогического общества. – 1977. – Ч. 106. – Вып. 5. – С. 540–552.
 13. Сульфидная и благороднометалльная минерализация в хромовых рудах Латоргинско-Кершорской площади ВойкароСынынского массива (Полярный Урал) / Р.И. Шайбеков, С.К. Кузнецов, М.М. Гайкович, С.С. Шевчук // Литосфера. – 2015. – № 1. – С. 75–85.
 14. Медно-золото-пalladiевая минерализация в ультрабазитах Полярного Урала / С.К. Кузнецов, С.А. Онищенко, В.Г. Котельников, В.Н. Филиппов // Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 414. – № 1. – С. 67–69.
 15. Кудрявцева А.И., Кудрявцев В.И. Проявление медистого и серебристого золота в благороднометалльном оруденении Южно-Тувинского гипербазитового комплекса // Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии. Геоэкология природной среды и общества. – Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2003. – С. 45–48.
 16. Жмодик С.М., Миронов А.Г., Жмодик А.С. Золотоконцентрирующие системы оphiolитовых поясов (на примере Саяно-Байкало-Муйского пояса). – Новосибирск: Изд-во «Гео», 2008. – 304 с.
 17. Дамдинов Б.Б. Нетрадиционные типы благороднометалльной минерализации в оphiолитах Восточно-Саянского и Джидинского поясов: автореф. дис. ... канд. геол. минерал. наук. – Улан-Удэ, 2004. – 24 с.
 18. Григорьева А.В., Дамдинов Б.Б., Служениkin С.Ф. Рудная минерализация в ультрабазитах и метасоматитах Оспинско-Китайского массива (Восточный Саян) // Геология рудных месторождений. – 2018. – Т. 60. – № 2. – С. 141–163.
 19. Knight J., Leitch C.H.B. Phase relations in the system Au-Cu-Ag at low temperatures, based on natural assemblages // Canadian Mineralogist. – 2001. – V. 39. – P. 889–905.
 20. Cerny P. Comments on serpentinitization and related metasomatism // The American Mineralogist. – 1968. – V 53. – P. 1377–1385.
 21. Coleman R.G. Serpentinites, rodingites and tectonic inclusions in Alpine-type mountain chains // Geological Society of America Special Paper. – 1963. – V. 73. – 130 p.
 22. Gold-bearing rodingites of the Agardag ultramafic massif (South Tuva, Russia) and problems of their genesis / V.V. Murzin, G.A. Palyanova, D.A. Varlamov, S.N. Shanina // Geology of Ore Deposits. – 2020. – V. 62. – № 3. – P. 204–224.
 23. Sundman B., Fries S., Oates W. A thermodynamic assessment of the Au–Cu system // Calphad. – 1998. – V. 22. – P. 335–354.
 24. Muraoka H. Serpentinitization reaction responsible for rodingite formation of the Ashidachi ultramafic complex, Southwest Japan // The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists. – 1985. – V. 80. – № 10. – P. 413–428.
 25. Ковалев С.Г., Черников А.П., Бурдаков А.В. Первая находка самородного золота в хромитах массивов Крака (Южный Урал) // Доклады академии наук. – 2007. – Т. 414. – № 3. – С. 364–367.
 26. Гаськов И.В. Главные элементы-примеси самородного золота и связь их с условиями его образования на примере месторождений складчатых поясов Азии // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58. – № 9. – С. 1359–1376.
 27. Morphogenesis and composition of native gold in the Chelepech volcanic-hosted Au–Cu epithermal deposit, Srednogorie zone, Bulgaria / I.K. Bonev, T. Kerestedjian, R. Atanassova, C.J. Andrew // Mineralium Deposita. – 2002. – V. 37. – P. 614–629.

Поступила 30.09.2020 г.

Информация об авторах

Юричев А.Н., кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры петрографии геологогеографического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета.

UDC 553.461:549.28

ACCESSORY GOLD-SILVER MINERALIZATION FROM CHROMITITES OF KHARCHERUZ ULTRAMAFIC MASSIF (THE POLAR URALS)

Alexey N. Yurichev,
juratur@sibmail.com

National Research Tomsk State University,
36, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the work is caused by weakly elaboration of mineralogical aspects of ultramafic restitic massifs, which does not allow their generalization at mineralogical level and restoration of complete history of their formation and transformation, as well as solution of number of controversial questions of petrology of these objects. The mineralogy of accessory ore mineralization from restitic ultramafites is poorly studied direction.

The main aim of the research is to study the accessory gold-silver mineralization in massive chromitites of Kharcheruz ultramafic massif of the Polar Urals, reconstruction of mechanism of its formation.

Methods: study of ore mineralization in polished sections using a polarizing microscope AxioScope Carl Zeiss; determination of chemical composition of ore mineralization by the method of X-ray spectrum microanalysis using scanning electron microscope Tescan Mira 3 LMU with energy-dispersive spectrometry UltimMax100 (Oxford Instruments).

The results. For the first time in medium- and densely disseminated chromitites of Kharcheruz ultramafic massif of the Polar Urals, accessory gold-silver mineralization was diagnosed, represented by three-component solid solution Au–Cu–Ag, corresponding in chemical composition to cuprous gold (cuproauride), and silver sulphide – acanthite (Ag_2S). Formation of revealed acanthite was obviously associated with superimposed metamorphic processes of transformation of original ultrabasic rocks. However, question of the genetic nature of identified Au–Cu–Ag three-component natural triad is not so unambiguous and requires additional, more in-depth study. It is not excluded that the revealed finds of cuprous gold directly in chromitites may belong to primary mantle type, in genesis of which metamorphic crustal processes associated with borrowing of metals dispersed in restite ultramafic rocks or host rocks of frame did not play any significant role. This is also evidenced by close composition of revealed cuproauride with cuprous gold from the chromitites of Voikaro-Synyinsky massif, which along with Kharcheruz massif is a part of the Khadatinsky ophiolite belt and, apparently, has common deep mantle source.

Key words:

The Polar Urals, Kharcheruz massif, restitic ultramafites, chromitites, Au–Cu–Ag alloy, acanthite, chemical composition, genesis.

The research was carried out within the grant 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

1. Murzin M.V. Zolotoe orudenie v ultramafitakh Urala [Gold mineralization in ultramafites of the Urals]. *Ultrabajit-bazitovye kompleksy skladchaykikh oblastey i svyazannye s nimi mestorozhdeniya: sbornik trudov konferentsii* [Ultrabasite-basic complexes of folded regions and associated deposits. Proc. of conference]. Ekaterinburg, 2009. pp. 61–64.
2. Jones R.S. *Gold in igneous, sedimentary and metamorphic rocks. Geological survey circular 610*. Washington, United States Department of the Interior, 1969. 28 p.
3. Murzin V.V., Sustavov S.G., Mamin N.A. *Zolotaya i platinoidnaya mineralizatsiya rossiyey Verkh-Neyvinskogo massiva alpinotipnykh giperbazitov (Sredniy Ural)* [Gold and platinoid mineralization of placers of the Verkh-Neyvinsky massif of alpine-type hyperbasites (Middle Urals)]. Ekaterinburg, UGGGA Publ., 1999. 93 p.
4. Chernyshov A.I., Yurichev A.N. The structural evolution of dunite and chromite ore from the Kharcheruz massif, the Polar Urals. *Geotectonics*, 2016, vol. 50, no. 2, pp. 196–208.
5. Yurichev A.N., Chernyshov A.I. Chromitites of Kharcheruz block of Syum-Keu massif: ore composition and genesis (Polar Ural). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 8, pp. 6–16. In Rus.
6. Yurichev A.N., Chernyshov A.I., Korbovyak E.V. Platinum-bearing chromitites in the Kharcheruz ultramafic massif (the Polar Urals): new data. *Proceedings of the Russian Mineralogical Society*, 2020, vol. 149, no. 3, pp. 38–53. In Rus.
7. Reed S.J.B. *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. N.Y., Cambridge University Press, 2005. 189 p.
8. Yurichev A.N. Aktsessornye sulfidy i arsenidy iz khromititov Ergakskogo ultramafitovogo massiva, Zapadny Sayan [Accessory sulphides and arsenides from chromitites of Ergaksky ultramafic massif, Western Sayan area]. *Rudy i metally*, 2019, no. 3, pp. 71–79.
9. Yurichev A.N., Chernyshov A.I. New ore minerals from the Kingash ultramafic massif, Northwestern Eastern Sayan. *Geology of Ore Deposits*, 2017, vol. 59, no. 7, pp. 626–631.
10. Oen I.S., Kieft C. Nickeline with pyrrhotite and cubanite exsolutions. Ni–Co rich loellingite and an AuCu alloy in Cr–Ni ores from Beni-Bousera, Morocco. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie, Monatshefte*, 1974, pp. 1–8.
11. Murzin V.V., Chudnenko K.V., Palyanova G.A., Varlamov D.A., Naumov E.A., Pirajno F. Physicochemical model of formation of Cu–Ag–Au–Hg solid solutions and intermetallic alloys in the rodignites of the Zolotaya Gora gold deposit (Urals, Russia). *Ore Geology Reviews*, 2018, vol. 93, pp. 81–97.
12. Novgorodova M.I., Tsepin A.I., Gorshkov A.I., Kudrevich I.M., Vyalsov L.N. Novye dannye po kristallokhimii i svoystvam prirodnykh intermetallicheskikh soedineniy sistemy med–zoloto [New data on crystal chemistry and properties of natural intermetallic compounds of copper–gold system]. *Zapiski Vsesoyuznogo mineralogicheskogo obshchestva*, 1977, vol. 106, no. 5, pp. 540–552.
13. Shaybekov R.I., Kuznetsov S.K., Gaykovich M.M., Shevchuk S.S. Sulfidnaya i blagorodnometallnaya mineralizatsiya v khromovykh rudakh Latorginsko-Kershorskoy ploschchadi Vojkaro-Synyinskogo massiva (Polyarny Ural) [Sulphide and noble metal mineralization in chromium ores of Latorginsko-Kershorskaya area of the Voi-karo-Synyinsky massif (the Polar Urals)]. *Litosfera*, 2015, no. 1, pp. 75–85.
14. Kuznetsov S.K., Filippov V.N., Onishchenko S.A., Kotelnikov V.G. Copper-gold-palladium mineralization in ultrabasic

- rocks of the Polar Urals. *Doklady Earth Sciences*, 2007, vol. 414, no. 1, pp. 501–503.
15. Kudryavtseva A.I., Kudryavtsev V.I. Proyavlenie medistogo i serебристого золота в благороднометаллическом оруденении Южно-Тувинского гипербазитового комплекса [Manifestation of cuprous and silvery gold in precious metal mineralization of the South-Tuva hyperbasite complex]. *Sostoyanie i osvoenie prirodnykh resursov Tuvy i sopredelnykh regionov Tsentralnoy Azii. Geoekologiya prirodnoy sredy i obshchestva* [State and development of natural resources of Tuva and adjacent regions of Central Asia. Geoecology of natural environment and society]. Kyzyl, TuvIKOPR SO RAN, 2003. pp. 45–48.
16. Zhmodik S.M., Mironov A.G., Zhmodik A.S. *Zolotokontsentri-ruyushchie sistemy ofiolitovykh poyasov (na primere Sayano-Baykalo-Muyskogo poyasa)* [Gold-concentrating systems of ophiolite belts (on example of Sayan-Baikal-Muisky belt)]. Novosibirsk, Geo Publ., 2008. 304 p.
17. Damdinov B.B. *Nertraditsionnye tipy blagorodnometallnoy mineralizatsii v ofiolitakh Vostochno-Sayanskogo i Dzhidinskogo poyasov*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Unconventional types of noble metal mineralization in ophiolites of East-Sayan and Dzhidinsky belts. Cand. Diss. Abstract]. Ulan-Ude, 2004. 24 p.
18. Grigoreva A.V., Sluzhenikin S.F., Damdinov B.B. Ore mineralization in ultramafic and metasomatic rocks of the Ospin–Kitoi massif, Eastern Sayan. *Geology of Ore Deposits*, 2018, vol. 60, no. 2, pp. 121–141.
19. Knight J., Leitch C.H.B. Phase relations in the system Au–Cu–Ag at low temperatures, based on natural assemblages. *Canadian Mineralogist*, 2001, vol. 39, pp. 889–905.
20. Cerny P. Comments on serpentinization and related metasomatism. *The American Mineralogist*, 1968, vol. 53, pp. 1377–1385.
21. Coleman R.G. Serpentinites, rodingites and tectonic inclusions in Alpine-type mountain chains. *Geological Society of America Special Paper*, 1963, vol. 73, 130 p.
22. Murzin V.V., Palyanova G.A., Varlamov D.A., Shanina S.N. Gold-bearing rodingites of the Agardag ultramafic massif (South Tuva, Russia) and problems of their genesis. *Geology of Ore Deposits*, 2020, vol. 62, no. 3, pp. 204–224.
23. Sundman B., Fries S., Oates W. A thermodynamic assessment of the Au–Cu system. *Calphad*, 1998, vol. 22, pp. 335–354.
24. Muraoka H. Serpentinization reaction responsible for rodingite formation of the Ashidachi ultramafic complex, Southwest Japan. *The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*, 1985, vol. 80, no. 10, pp. 413–428.
25. Kovalev S.G., Chernikov A.P., Burdakov A.V. First finding of native gold in chromites from rock massifs of Kraka (Southern Urals). *Doklady Earth Sciences*, 2007, vol. 414, no. 1, pp. 526–529.
26. Gaskov I.V. Major impurity elements in native gold and their association with gold mineralization settings in deposits of Asian folded areas. *Russian Geology and Geophysics*, 2017, vol. 58, no. 9, pp. 1080–1092.
27. Bonev I.K., Kerestedjian T., Atanassova R., Andrew C.J. Morphogenesis and composition of native gold in the Chelopech volcanic-hosted Au–Cu epithermal deposit, Srednogorie zone, Bulgaria. *Mineralium Deposita*, 2002, vol. 37, pp. 614–629.

Received: 30 September 2020.

Information about the authors

Alexey N. Yurichev, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk State University.

**Компьютерная верстка О.Ю. Аршинова
Корректура 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 29.03.2021. Формат 60x84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 27,57. Уч.-изд. л. 24,93.
Заказ 49-21. Тираж 500 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ