

**ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ**

Том 330, № 3, 2019

ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ

Редакционная коллегия

Семилетов И.П., гл. редактор, д-р геогр. наук (Россия)
Рихванов Л.П., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Оствальд Р.В., канд. хим. наук (Россия)
Савичев О.Г., д-р геогр. наук (Россия)
Покровский О.С., канд. геол.-минерал. наук (Франция)
Старостенко В.И., д-р физ.-мат. наук (Украина)
Конторович А.Э., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Белозеров В.Б., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Никитенков Н.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Силкин В.М., д-р физ.-мат. наук (Испания)
Коротеев Ю.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Уленев О.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Борисов А.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Коршунов А.В., д-р хим. наук (Россия)
Пестряков А.Н., д-р хим. наук (Россия)
Тойпель У., Dsc (Германия)
Джин-Чун Ким, Dsc (Южная Корея)
Ильин А.П., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Заворин А.С., д-р техн. наук (Россия)
Ханьялич К., Dsc (Нидерланды)
Маркович Д.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Алексеев С.В., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Воропай Н.И., д-р техн. наук (Россия)
Кочегуров А.И., канд. техн. наук (Россия)
Руи Д., PhD (Португалия)
Зиятдинов Р.А., канд. физ.-мат. наук (Южная Корея)
Спицын В.Г., д-р техн. наук (Россия)
Муравьев С.В., д-р техн. наук (Россия)
Пойлов В.З., д-р техн. наук (Россия)
Лотов В.А., д-р техн. наук (Россия)
Софронов В.Л., д-р хим. наук (Россия)
Бузник В.М., д-р хим. наук (Россия)
Захаров Ю.А., д-р хим. наук (Россия)
Антипенко В.Р., д-р хим. наук (Россия)
Голик В.И., д-р техн. наук (Россия)
Абуталипова Е.М., д-р техн. наук (Россия)
Полищук В.И., д-р техн. наук (Россия)
Хамитов Р.Н., д-р техн. наук (Россия)
Зюев А.М., д-р техн. наук (Россия)
Кирынова Л.Г., выпуск. редактор, 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, 2019

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 геологических отходов.

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

- Прогнозирование и разведка георесурсов
- Добыча георесурсов
- Транспортировка георесурсов
- Глубокая переработка георесурсов
- Энергоэффективное производство и преобразование энергии на основе георесурсов
- Безопасная утилизация георесурсов и вопросы геоэкологии
- Инженерная геология Евразии и окраинных морей.

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

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

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

Окончательное решение по публикации статьи принимает главный редактор журнала.

Все материалы размещаются в журнале на бесплатной основе.

Журнал издается ежемесячно.

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

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

Volume 330, № 3, 2019

BULLETIN OF THE TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY. GEO ASSETS ENGINEERING

Editorial Board

Semiletov I.P., editor in chief, Dr. Sc. (Russia)
 Rikhvanov L.P., Dr. Sc. (Russia)
 Ostvald R.V., Cand. Sc. (Russia)
 Savichev O.G., Dr. Sc. (Russia)
 Pokrovsky O.S., Cand. Sc. (France)
 Starostenko V.I., Dr. Sc. (Ukraine)
 Kontorovich A.E., Dr. Sc. (Russia)
 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)
 Bouzник V.M., Dr. Sc. (Russia)
 Zakharov Yu.A., Dr. Sc. (Russia)
 Antipenko V.R., Dr. Sc. (Russia)
 Golik V.I., Dr. Sc. (Russia)
 Abutalipova E.M., Dr. Sc. (Russia)
 Polishchuk V.I., Dr. Sc. (Russia)
 Khamitov R.N., Dr. Sc. (Russia)
 Zyuzev A.M., Dr. Sc. (Russia)
 Kiryanova L.G., managing editor, Cand. Sc. (Russia)
 Glazyrin A.S., managing editor, Dr. Sc. (Russia)

AIMS AND SCOPE

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;
- Geo Assets Transportation;
- Geo Assets Deep processing;
- Energy-efficient production and conversion of energy based on Geo Assets;
- Safe disposal of Geo Assets and questions Geoecology;
- Geo-engineering of Eurasia and marginal sea.

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

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

The publication of manuscripts is free of charge.

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

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

- | | |
|--|---|
| <p>Оптимизационные исследования парогазовой установки с газификацией угля и высокотемпературным подогревом дутьевого воздуха
 Клер А.М., Маринченко А.Ю., Потанина Ю.М.</p> <p>Основные формы миграции металлов в присутствии гуминовых веществ в содовых озерах Восточного Забайкалья
 Борзенко С.В., Фёдоров И.А.</p> <p>$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ возраст щелочных пород Верхнеамгинского массива (Алданский щит, Южная Якутия)
 Пономарчук А.В., Прокопьев И.Р., Дорошкевич А.Г., Егитова И.В., Кравченко А.А., Иванов А.И.</p> <p>Карбонатные коры на фасадах зданий и сооружений города Тюмени: разнообразие и факторы формирования
 Новоселов А.А., Константинов А.О.</p> <p>Тренды климатических изменений в плотности годовых колец
 Бондаренко С.Л., Устинова И.Г.</p> <p>Типоморфизм пиритов Ольховско-Чибизекского золоторудного поля (Восточный Саян)
 Пшеничкин А.Я., Гаврилов Р.Ю.</p> <p>Модернизация электропривода компрессорной станции
 Паюк Л.А., Воронина Н.А., Логвиненко А.А.</p> <p>Морфология и состав золота кор выветривания Томь-Яйского междуречья
 Янченко О.М., Ворошилов В.Г., Тимкин Т.В., Мартыненко И.В., Зиаи М.</p> <p>Перспективы использования российского высокремнистого алюмосодержащего сырья в глиноземном производстве
 Иванов М.А., Пак В.И., Наливайко А.Ю., Медведев А.С., Киров С.С., Божко Г.Г.</p> <p>Идентификация фильтрационных потоков в процессе гидродинамических исследований горизонтальных скважин с трещинами гидроразрыва пласта
 Сергеев В.Л., Донг Ван Хоанг</p> <p>Радиоэкологическая опасность для населения в районах распространения высокорadioактивных гранитов
 Злобина А.Н., Рихванов Л.П., Барановская Н.В., Фархутдинов И.М., Ванг Нанпинг</p> <p>Ценовой фактор при импорте дефицитных видов минерального сырья
 Боярко Г.Ю., Хатьков В.Ю.</p> <p>Влияние минерализации пластовых вод на физико-химические и фильтрационные характеристики полимерных растворов и гелей для повышения нефтеотдачи пластов
 Нажису, Ерофеев В.И., Лу Сянго, Лу Цзиньлун, Ван Сяоянь, Чжан Лидонг</p> <p>Извлечение остаточного содержания высокомолекулярных углеводородов при промысловой подготовке газа
 Ишмурзин А.А., Махмутов Р.А., Мияссаров Р.Ф.</p> <p>Применение сейсмических методов для оценки перспектив нефтегазоносности отложений палеозойского фундамента Западно-Сибирской плиты
 Волкова А.А., Меркулов В.П.</p> <p>Особенности катодного восстановления рения (VII) в щелочных электролитах
 Ковалева С.В., Шабанова И.А., Коршунов А.В.</p> | <p>7 Optimization studies of combined cycle plant with coal gasification and high temperature heated combustion air
 Kler A.M., Marinchenko A.Yu., Potanina Yu.M.</p> <p>18 Basic forms of metals migration in the presence of humic substances in soda lakes of Eastern Transbaikalia
 Borzenko S.V., Fedorov I.A.</p> <p>28 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age of alkaline rocks of Verkhneamginskiy massif (Aldan shield, south Yakutia)
 Ponomarchuk A.V., Prokopyev I.R., Doroshkevich A.G., Egitova I.V., Kravchenko A.A., Ivanov A.I.</p> <p>40 Carbonate crusts on facades of buildings of Tyumen: occurrence and diversity
 Novoselov A.A., Konstantinov A.O.</p> <p>50 Trends of climatic changes in density of year rings
 Bondarenko S.L., Ustinova I.G.</p> <p>60 Typomorphism of pyrites of the Olhovsk-Chibizhek gold field (East Sayan)
 Pshenichkin A.Ya., Gavrilov R.Yu.</p> <p>73 Modernization of electric drive of compressor station
 Payuk L.A., Voronina N.A., Logvinenko A.A.</p> <p>84 Morphology and composition of gold in weathering crust of the Tom-Yaya interfluv
 Yanchenko O.M., Voroshilov V.G., Timkin T.V., Martynenko I.V., Ziaii M.</p> <p>93 Prospects of using Russian high-silicon raw materials in alumina production
 Ivanov M.A., Pak V.I., Nalivayko A.Yu., Medvedev A.S., Kirov S.S., Bozhko G.G.</p> <p>103 Identification of filtration flow regimes in hydrodynamic studies of horizontal wells with hydraulic fractures
 Sergeev V.L., Dong Van Hoan</p> <p>111 Radioecological hazard for the population living in the regions with high radioactive granites
 Zlobina A.N., Rikhvanov L.P., Baranovskaya N.V., Farkhutdinov I.M., Nanping Wang</p> <p>126 Pricing factor for import of limited mineral raw materials
 Boyarko G.Yu., Khatkov V.Yu.</p> <p>136 The effect of layer water mineralization on physical chemical and filtration characteristics of polymeric solutions and gels for increasing oil recovery
 Narisu, V.I. Erofeev, Lu Xiangguo, Lv Jinlong, Wang Xiaoyan, Zhang Lidong</p> <p>146 Extraction of residual content of high-molecular hydrocarbons during field gas preparation
 Ishmurzin A.A., Makhmutov R.A., Miyassarov R.F.</p> <p>156 Application of seismic methods for estimating the perspective of oil and gas potential of the sediments of the Paleozoic basement of the Western Siberian plate
 Volkova A.A., Merkulov V.P.</p> <p>163 Peculiarities of cathodic reduction of rhenium (VII) in alkaline electrolytes
 Kovaleva S.V., Shabanova I.A., Korshunov A.V.</p> |
|--|---|

- | | |
|--|--|
| <p>Геохимические особенности органического вещества в донных отложениях лагуны Ивашкиной (Быковский Полуостров, Море Лаптевых)
 Гершелис (Панова) Е.В., Гончаров И.В., Дударев О.В., Рубан А.С., Перевертайло Т.Г., Щербаклова К.П., Шахова Н.Е., Семилетов И.П.</p> <p>Состав флюидных включений по КР-спектрам в палеозойских карбонатных породах Северо-Останинского месторождения, Западная Сибирь
 Краснощекова Л.А., Гарсия Бальса А.С., Белозёров В.Б.</p> <p>Оценка эффективности контурных детекторов на основе точечного потока восстановления
 Кочегуров А.И., Дубинин Д.В., Герингер В., Рейф К.</p> <p>О влиянии процессов испарения воды на эффективность охлаждения в градирнях
 Шевелев С.А., Зяблова Н.Н.</p> | <p>175 Geochemical characteristics of organic matter in bottom sediments in Ivashkina lagoon, (Bykovsky peninsula, Laptev sea)
 Gershelis (Panova) E.V., Goncharov I.V., Dudarev O.V., Ruban A.S., Perevertaylo T.G., Shcherbakova K.P., Shakhova N.E., Semiletov I.P.</p> <p>187 Composition of fluid inclusions by Raman spectroscopy in Paleozoic carbonate rocks of Severo-Ostansk field, Western Siberia
 Krasnoshchekova L.A., García A.S., Belozarov V.B.</p> <p>204 Estimation of the efficiency of contour detectors on the basis of a point recovery flow
 Kochegurov A.I., Dubinin D.V., Geringer V., Reif K.</p> <p>217 On the effect of water evaporation on cooling efficiency in cooling towers
 Shevelev S.A., Zyablova N.N.</p> |
|--|--|

УДК 662.642; 621.311.25

ОПТИМИЗАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРОГАЗОВОЙ УСТАНОВКИ С ГАЗИФИКАЦИЕЙ УГЛЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ПОДОГРЕВОМ ДУТЬЕВОГО ВОЗДУХА

Клер Александр Матвеевич¹,
kler@isem.irk.ru

Маринченко Андрей Юрьевич¹,
marinchenko@isem.irk.ru

Потанина Юлия Михайловна¹,
julia@isem.irk.ru

¹ Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН,
Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 130.

Актуальность. Парогазовые установки с газификацией угля рассматриваются как одно из перспективных направлений развития теплоэнергетических установок на органическом топливе. Интерес к этому направлению объясняется большими природными запасами угля и минимальными вредными выбросами в атмосферу при сжигании генераторного газа. Для улучшения процесса газификации в основном используется воздух, обогащённый кислородом, что является достаточно затратным мероприятием и ведёт к удорожанию установки. Другим способом повышения калорийности генераторного газа является подача в газогенератор воздуха, нагретого до высокой температуры (1000 °С и более). Традиционные трубчатые рекуперативные теплообменники не позволяют осуществить такой подогрев. Единственный реальный способ нагрева воздуха до указанного уровня температур – это использование регенеративных теплообменников периодического действия с керамической засыпкой.

Цель: выбор рациональной технологической схемы парогазовой установки с внутрицикловой газификацией угля с использованием высокотемпературного дутьевого воздуха, определение оптимальных параметров цикла и конструктивных параметров отдельных элементов; а также проведение оптимизационных исследований установки по критериям экономической и энергетической эффективности и определение условий конкурентоспособности для исследуемой парогазовой установки.

Методы. Сложные теплосиловые системы, включая парогазовые установки, характеризуются многообразием процессов, протекающих в их элементах. Такие установки возможно эффективно исследовать лишь с помощью методов математического моделирования и оптимизации. При проведении оптимизационных исследований использован методический подход, разработанный в ИСЭМ СО РАН для сопоставления эффективности сложных теплоэнергетических установок. Он основан на совместной оптимизации параметров цикла и конструктивных параметров отдельных элементов.

Результаты. Проведены оптимизационные технико-экономические исследования парогазовой установки с внутрицикловой газификацией угля. Рассматривалась установка как с использованием высокотемпературного воздуха, подогреваемого в системе керамических теплообменников периодического действия, так и без такого подогрева. Показано, что подача нагретого до высокой температуры воздуха в газогенератор не приводит к значительному улучшению технико-экономических показателей парогазовой установки с газификацией угля, но позволяет получить более калорийный генераторный газ при сопоставимых значениях КПД и цены электроэнергии.

Ключевые слова:

Высокотемпературный подогрев воздуха, внутрицикловая газификация угля, газификация в воздушном потоке, математическое моделирование, технико-экономические оптимизационные исследования.

Введение

В настоящее время основное перспективное направление использования угля в электроэнергетике – его прямое сжигание в топках паровых котлов паротурбинных энергоблоков на суперсверхкритических параметрах пара. Это обеспечивает КПД производства электроэнергии до 45–47 %. Следует отметить, что при такой схеме использования угля приходится проводить очистку от вредных выбросов продуктов сгорания, имеющих большой объем, что приводит к значительным затратам [1, 2].

Другое направление использования угля – его внутрицикловая газификация и применение парогазового цикла. При этом можно обеспечить более высокий КПД и проводить очистку продуктов газификации, имеющих гораздо меньший объем, чем продукты сгорания. В этих условиях сокращаются затраты на очистку. Также часть образующегося в установке CO_2 может быть удалена из про-

дуктов газификации с относительно малыми затратами. Однако успешному развитию данного направления препятствует ряд трудностей. Одна из основных состоит в том, что газификация хорошо идет на кислородном дутье и неустойчиво на воздушном. Кроме того, в последнем случае получается низкокалорийный газ, что затрудняет его сжигание в камере сгорания газовой турбины и не позволяет поднять температуру газа перед газотурбинной установкой (ГТУ) [2–17].

Для улучшения качества процесса газификации требуется обогатить воздух кислородом, что весьма дорого. Альтернативным способом повышения качества процесса газификации и повышения калорийности генераторного газа является подача в газогенератор (ГГ) в качестве дутья воздуха, нагретого до температуры более 1000 °С. Подогрев до такой температуры в широкоиспользуемых трубчатых рекуперативных теплообменниках (при рас-

полагаемых материалах труб) невозможен [2, 18–20].

Работы по высокотемпературному подогреву дутьевого воздуха в рекуперативных трубчатых подогревателях (непрерывного действия) проводились в Уральском федеральном университете [8, 20]. Следует отметить, что в данных работах нагрев воздуха до предельно допустимой температуры 800 °С осуществлялся с помощью сжигания угля в дополнительной камере сгорания.

Единственный реальный способ нагрева воздуха до более высокого уровня температур – это его подогрев в регенеративных теплообменниках периодического действия с керамической засыпкой (РКПВ) [21, 22].

Целью настоящей работы является выбор рациональной технологической схемы парогазовой установки (ПГУ) с использованием высокотемпературного дутьевого воздуха, определение (для этой схемы) оптимальных параметров цикла и

конструктивных параметров отдельных элементов, а также показателей энергетической и экономической эффективности установки. Расчеты проводились для различных углей и их цен.

Описание ПГУ с высокотемпературной газификацией угля

Для исследований ПГУ с газификацией угля в газогенераторах с высокотемпературным подогревом дутьевого воздуха была разработана оригинальная схема ПГУ (рисунок), в которой для нагрева керамической засыпки используются продукты сгорания очищенного генераторного газа. Это обеспечивает надёжную работу системы высокотемпературного подогрева воздуха. Кроме того, для повышения эффективности теплоотдачи от греющих продуктов сгорания к керамике эти продукты в регенеративный подогреватель подаются под давлением, значительно более высоким, чем атмосферное. Поэтому перед сбросом данных про-

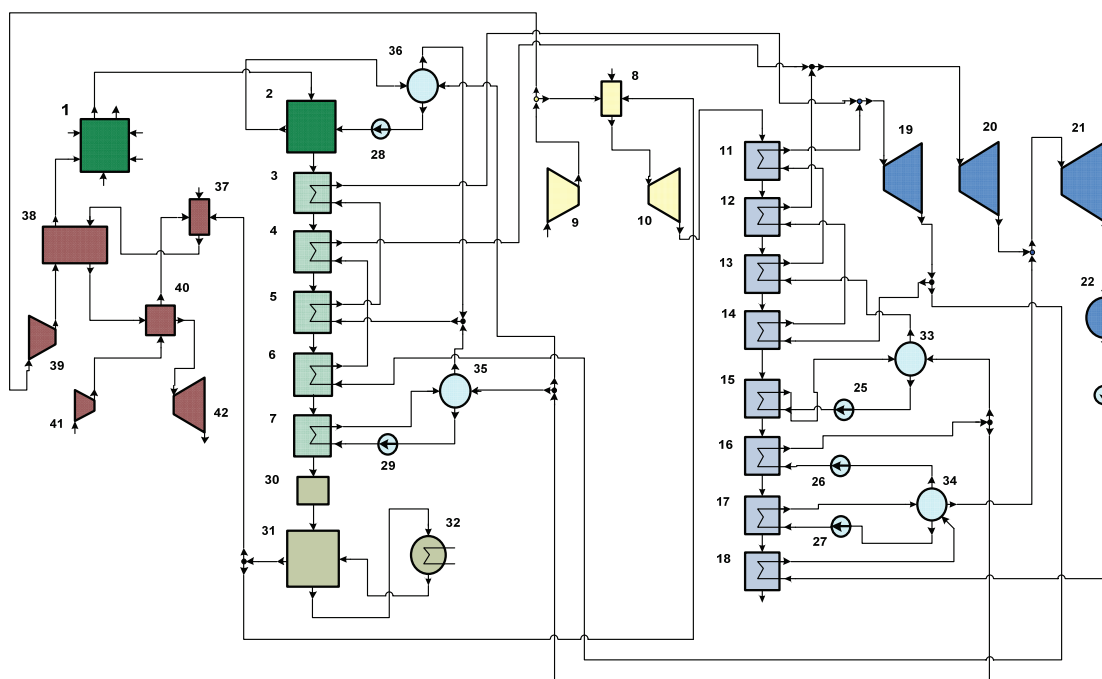


Рисунок. Схема ПГУ с газификацией угля и высокотемпературным подогревом дутьевого воздуха: 1 – газогенератор; 2–7 – котел-утилизатор на продуктах газификации; 8 – камера сгорания газовой турбины; 9 – воздушный компрессор; 10 – газовая турбина; 11–18 – котел-утилизатор на продуктах сгорания; 19–21 – отсеки паровой турбины; 22 – конденсатор; 23 – циркуляционный насос системы технического водоснабжения; 24 – конденсатный насос; 25 – насос контура высокого давления котла-утилизатора на продуктах сгорания; 26 – питательный насос; 27 – насос контура низкого давления котла-утилизатора на продуктах сгорания; 28 – насос контура высокого давления котла-утилизатора на продуктах газификации; 29 – насос контура низкого давления котла-утилизатора на продуктах газификации; 30–32 – золо- и сероочистка; 33–36 – сепараторы; 37 – дополнительная камера сгорания; 38 – система керамических регенеративных воздухоподогревателей; 39 – дожимной компрессор; 40 – воздухоподогреватель; 41 – компрессор дополнительной камеры сгорания; 42 – расширительная турбина

Figure. Calculated scheme of the combined cycle plant with a coal gasification and high temperature heated combustion air: 1 is the gasifier; 2–7 is the waste-heat boiler on gasification products; 8 is the combustion chamber of a gas turbine; 9 is the air compressor; 10 is the gas turbine; 11–18 is the waste-heat boiler on combustion products; 19–21 are the compartments of a steam turbine; 22 is the condenser; 23 is the circulation pump of process water supply system; 24 is the condensate pump; 25 is the circulation pump of high pressure loop of a boiler on combustion products; 26 is the feed water pump; 27 is the circulation pump of low pressure loop of a boiler on combustion products; 28 is the circulation pump of high-pressure loop of a boiler on gasification products; 29 is the circulation pump of low-pressure loop of a boiler on gasification products; 30–32 is the ash and sulfur removal; 33–36 are the separators; 37 is the intermediate combustion chamber; 38 is the system of ceramic regenerative air heaters; 39 is the air compressor; 40 is the regenerative air preheater; 41 is the air compressor of the intermediate combustion chamber; 42 is the expansion turbine

дуктов в атмосферу они направляются в расширительную газовую турбину (РТ), где, расширяясь до атмосферного давления, вырабатывают дополнительную механическую энергию.

Установка состоит из трех блоков: газификации, газотурбинного и паротурбинного. Основными элементами блока газификации являются: подсистема подготовки топлива; собственно газогенератор, состоящий из реакционной камеры, в которой происходит процесс газификации угля; конвективной шахты, в которой продукты газификации охлаждаются, отдавая свое тепло воде или пару; подсистема высокотемпературного нагрева воздуха, включающая камеру сгорания, работающую на генераторном газе, и группу керамических воздухоподогревателей периодического действия.

Газотурбинный блок включает: воздушный компрессор, камеру сгорания и газовую турбину (ГТ), находящуюся на одном валу с компрессором. Паротурбинный блок включает в качестве основных элементов: котел-утилизатор, в который поступают выхлопные газы газовой турбины (в котел-утилизаторе располагаются пароперегревательные, испарительные и экономайзерные поверхности нагрева), паровую турбину (ПТ) и конденсатор.

Для построения математических моделей ПГУ был использован программно-вычислительный комплекс «Система машинного построения программ СМПП-ПК» [23], позволяющий на основе заданных математических моделей элементов и технологических связей между ними строить модель установки в целом. В данной работе были использованы ранее созданные в ИСЭМ СО РАН математические модели: камер сгорания газовых турбин, основанные на энергетических и материальных балансах; газодвижных и газопаровых радиационных и конвективных теплообменников, в основе которых лежат нормативные методы теплового, аэродинамического и гидравлического расчетов котельных агрегатов, а также элементы их прочностного расчета; паровых, газовых турбин и компрессоров, основанные на их расчетах по отсекам и др. [24].

В математической модели ПГУ использовалась модель системы регенеративных керамических теплообменников. Такие теплообменники периодического действия состоят из объемов цилиндрической формы, заполненных шаровой керамической засыпкой. На первой стадии работы регенератора через теплообменник в прямом направлении проходит греющий газ (продукты сгорания генераторного газа), который нагревает керамическую засыпку.

Затем через этот же теплообменник на второй стадии работы регенератора в обратном направлении проходит воздух, который нагревается за счет тепла шаровой засыпки. Чтобы обеспечить непрерывность работы, устанавливается несколько керамических теплообменников. Эти теплообменники делятся на пары. Когда один теплообменник пары находится в стадии нагрева керамики продук-

тами сгорания, другой – в стадии охлаждения керамики нагреваемым воздухом. Такая пара теплообменников может обеспечить непрерывность охлаждения газа и нагрева воздуха. Однако при наличии только одной пары теплообменников будут происходить существенные колебания выходных температур газа и воздуха в течение стадии нагрева и охлаждения. Для сглаживания этих колебаний следует использовать несколько пар теплообменников, рабочие циклы которых сдвинуты во времени.

В математической модели РКПВ принято, что по ходу газа (или воздуха) регенеративный теплообменник разбивается на достаточно большое количество одинаковых участков (слоев), причём длина одного участка подбирается из условия, чтобы изменение средней температуры шаровой засыпки (по длине участка в некоторый момент времени) было незначительным и при расчёте теплообмена в предположении постоянства этой температуры на участке не возникало больших погрешностей.

При расчете нестационарного теплообмена между теплоносителями и керамической засыпкой продолжительности стадий нагрева и охлаждения принимаются одинаковыми. Они разбиваются на малые временные интервалы, на которых для каждого слоя проводятся расчеты процессов теплообмена и аэродинамики, а также определяются производные температуры керамики по времени.

При расчете выходных температур газа и воздуха из слоя делаются следующие предположения.

1. Тепло, передаваемое слою за малый временной интервал от газа или отбираемое на нагрев воздуха, изменяет температуру керамики незначительно и этим изменением можно пренебречь при расчете теплообмена на указанном интервале.
2. В пределах слоя с учетом его малой высоты считается, что температура всех шаров одинакова.
3. В связи с высокой теплопроводностью керамики считается, что разность температур между различными частями шара невелика и ею можно пренебречь.

С учетом этих допущений выходная температура теплоносителя (газа или воздуха на выходе из слоя) определяется из уравнений теплового баланса и теплопередачи с учётом удельной теплоемкости теплоносителя, расхода теплоносителя, коэффициента теплоотдачи между газообразным теплоносителем и керамическими шарами.

Ход динамического процесса охлаждения продуктов сгорания, нагрева воздуха и изменения температуры керамики однозначно определяется следующими величинами: геометрическими характеристиками теплообменника, свойствами керамики, расходом, составом, температурой и давлением охлаждаемых продуктов сгорания на входе в теплообменник, расходом, температурой и давлением нагреваемого воздуха на входе в теплооб-

менник, продолжительностями стадий нагрева и охлаждения, температурой керамики по слоям в начальный момент времени. При этом все указанные переменные, кроме температуры керамики, известны. Для определения установившихся в циклическом процессе температур керамики в настоящей работе используется подход, основанный на использовании условия стационарности (реверсивности), состоящий в том, что температуры слоев керамических шаров в начале стадии нагрева должны быть равны этим же температурам в конце стадии охлаждения. Разности указанных температур рассматриваются как невязки системы нелинейных алгебраических и трансцендентных уравнений.

В результате решения данной системы методом Ньютона определяется вектор температур керамики по слоям в начале стадии нагрева, соответствующий установившемуся процессу.

Используемая в работе модель РКПВ определяет изменение выходных температур и давлений теплоносителя для стадий нагрева и охлаждения одного теплообменника. Определение этих параметров для пары РКПВ на протяжении одного цикла проводится, исходя из следующих соображений: продолжительности стадий нагрева и охлаждения принимаются одинаковыми; продолжительность цикла считается в два раза большей продолжительности одной стадии; время переключения потоков греющих газов и нагреваемого воздуха считается незначительным и в продолжительности цикла не учитывается.

Поскольку рабочие циклы двух РКПВ одной пары сдвинуты на продолжительность стадии, то, когда у первого подогревателя заканчивается стадия нагрева, у второго подогревателя эта стадия начинается. Аналогично, когда у первого подогревателя стадия охлаждения заканчивается, у второго она начинается. Поскольку динамика нагрева и охлаждения в установившемся режиме у обоих подогревателей пары одинакова, то возможно определить выходные температуры и давления теплоносителей на протяжении цикла.

Циклы пар РКПВ сдвинуты на величину, равную продолжительности стадии, делённой на число пар. В модели системы РКПВ определяются их средние по продолжительности цикла температуры газа и воздуха. Кроме того, определяется минимальное и максимальное значение указанных температур за цикл. Разности этих температур могут выступать в качестве ограничений при оптимизации.

Подробное описание математической модели РКПВ и проведенные с ее помощью тестовые расчеты представлены в [25].

Технико-экономические исследования ПГУ с высокотемпературной газификацией

Отличительной особенностью рассматриваемой установки является то, что перед газогенератором осуществляется предварительный нагрев воздуха до температуры выше 1000 °С. Для этого использу-

ется высокотемпературный регенеративный подогреватель воздуха периодического действия с керамической шаровой засыпкой. Нагрев засыпки в этом теплообменнике осуществляется с помощью продуктов сгорания очищенного генераторного газа, получаемых в специальной камере сгорания. Такая схема позволяет избежать одного из существенных недостатков керамических теплообменников периодического действия при работе их на продуктах сгорания угля – необходимости периодической очистки шаровой засыпки от прилипшей к шарам угольной золы.

Разработана математическая модель парогазовой установки с высокотемпературной газификацией угля. Модель включает 777 исходных, 16 итерационно-уточняемых и 831 вычисляемых параметров.

При исследованиях ПГУ решаются две следующие задачи оптимизации.

Задача 1. Минимизация удельного расхода топлива на единицу произведенной электроэнергии (или максимизация КПД нетто)

$$\min B_{\text{час}} / N_{\text{пол}},$$

при условиях

$$H(x, y, s_0, B_{\text{час}}) = 0; \quad (1)$$

$$G(x, y, s_0, B_{\text{час}}) \geq 0; \quad (2)$$

$$\underline{x} \leq x \leq \bar{x}, \quad (3)$$

где $B_{\text{час}}$ – расход топлива; $N_{\text{пол}}$ – полезная электрическая мощность установки; x – вектор оптимизируемых параметров; y – вектор вычисляемых параметров; s_0 – вектор исходных данных; $G(x, y, s_0)$ – векторная функция ограничений-неравенств; $H(x, y, s_0)$ – векторная функция ограничений-равенств; \underline{x} , \bar{x} – минимальная и максимальная границы вектора x .

Задача 2. Минимизация цены электроэнергии при заданном значении внутренней нормы возврата капиталовложений

$$\min C_{\text{эл}}(B_{\text{год}}, \Theta_{\text{год}}, K, C_{\text{т}}, \varepsilon, IRR_z),$$

при условиях (1)–(3) и дополнительных условиях

$$B_{\text{год}} = B_{\text{час}} \tau_{\text{исп}};$$

$$\Theta_{\text{год}} = N_{\text{пол}} \tau_{\text{исп}};$$

$$K = \Psi(x, y, F),$$

где $C_{\text{эл}}$ – цена электроэнергии, обеспечивающая заданный уровень внутренней нормы возврата капиталовложений IRR_z ; $B_{\text{год}}$ – годовой расход топлива; $\Theta_{\text{год}}$ – годовой отпуск электроэнергии; K – капиталовложения в установку; $C_{\text{т}}$ – цена топлива; ε – вектор экономических условий (ставка налога на прибыль, ставка амортизационных отчислений и др.); $\tau_{\text{исп}}$ – число часов использования установленной мощности; F – вектор удельных стоимостей элементов установки.

Капиталовложения в установку определялись из выражения:

$$K = \left[\begin{aligned} &K_0 + C_{\Gamma\Gamma} b_{\text{YT}} + (1 + \alpha_{\text{KT}}) M_{\text{KT}} C_{\text{KT}} + \\ &+ (1 + \alpha_{\Pi}) \sum_{i=1}^{m_{\Pi}} S_i^{\Pi} \Pi_i^{\Pi} + N_{\Gamma\Gamma} C_{\Gamma\Gamma} + \\ &+ \sum_{i=1}^{m_{\text{ком}}} N_i^{\text{ком}} C_{\text{ком}} + \sum_{i=1}^{m_{\text{отс}}} N_i^{\text{отс}} C_{\text{отс}} + N_{\text{пол}} C_{\text{об}} \end{aligned} \right] (1 + \alpha_{\text{ст}}),$$

здесь K – суммарные капиталовложения, тыс. долл.; K_0 – постоянная составляющая капиталовложений; $C_{\Gamma\Gamma}$ – удельная стоимость блока газификации без стоимости системы РКПВ; b_{YT} – расход условного топлива в газогенераторе, кг у.т./с; M_{KT} – масса шаровой засыпки керамического теплообменника; C_{KT} – удельная стоимость шаровой засыпки; α_{KT} – доля неучтенных затрат на керамический теплообменник; m_{Π} – число поверхностей нагрева в газогенераторе и котле-утилизаторе; α_{Π} – доля неучтенных затрат на теплообменные поверхности; S_i^{Π} – площадь i -й поверхности теплообмена, м²; Π_i^{Π} – цена металла i -й поверхности; $N_{\Gamma\Gamma}$ – мощность газовой турбины, кВт; $C_{\Gamma\Gamma}$ – удельная стоимость турбины; $m_{\text{ком}}$ – число воздушных компрессоров; $C_{\text{ком}}$ – удельная стоимость компрессоров; $N_i^{\text{ком}}$ – мощность i -го воздушного компрессора; $m_{\text{отс}}$ – число отсеков паровой турбины; $N_i^{\text{отс}}$ – мощность i -го отсека; $C_{\text{отс}}$ – удельная стоимость отсека паровой турбины; $N_{\text{пол}}$ – полезная мощность установки; $C_{\text{эл}}$ – удельная стоимость электрооборудования; $\alpha_{\text{ст}}$ – доля капиталовложений в общестанционное оборудование, проектирование и т. д. Число часов использования установленной мощности ПГУ принимали равным 7000.

Для исследуемой установки в качестве оптимизируемых параметров приняты: расход топлива, расход и давление воздуха на входе в газогенератор, давление, температура и расход пара на входе в паровую турбину, давление и температура промежуточного перегрева, паропроизводительность испарительного контура низкого давления, толщина стенок труб теплообменников, расположенных по трактам продуктов сгорания и продуктов газификации, высота шаровой засыпки системы керамических теплообменников, удельный расход воздуха (на единицу массы угля) на входе в газогенератор и его температура, температура и давление газа на выходе из камеры сгорания, энтальпии воды или пара на выходе из поверхностей нагрева, расход воды и пара в экономайзерные поверхности нагрева и др. При оптимизации учитывались следующие ограничения: на конечные температурные напоры всех теплообменников, на температуры и механические напряжения металла труб теплообменников, на температуру процесса газификации (сверху и снизу), на давление газов перед турбиной сверху, на полезную электрическую мощность ПГУ и др.

Всего для ПГУ с ВТГ оптимизировалось 73 параметра. При этом учитывалось 104 ограничения-неравенства, формирующих область, в которой работа элементов установки физически и технически допустима.

В расчетах приняты следующие исходные стоимостные характеристики элементов оборудования: постоянная составляющая капиталовложений – 8000 тыс. долл., удельная стоимость блока газификации – 4000 тыс. долл/(кг у.т/с), удельная стоимость керамической шаровой засыпки – 50 долл/кг, удельная стоимость металла труб теплообменников из перлитной стали – 100 долл/м², удельная стоимость металла труб теплообменников из углеродистой стали – 80 долл/м², удельная стоимость металла труб теплообменников из аустенитной стали – 120 долл/м², удельная стоимость воздушных компрессоров – 54 долл/кВт, удельная стоимость газовой турбины – 72 долл/кВт, удельная стоимость паровой турбины – 60 долл/кВт.

Температура газов на входе в газовую турбину для всех вариантов принималась одинаковой и равной 1427 °С.

При расчете системы регенеративных керамических теплообменников приняты следующие исходные данные: радиус одного теплообменника – 2 м, радиус одного шара керамической засыпки – 0,01 м, порозность засыпки – 0,4. Ряд параметров системы РКПВ определялся экспертным путем, путем расчетов на математической модели, представленной в [25]. Так, для данной работы было принято: число расчетных слоев – 20, число теплообменников в системе – 8 пар, продолжительность цикла «нагрев–охлаждение» – 800 с. Высота теплообменника является оптимизируемым параметром.

Расчеты проводились для двух типов углей Канско-Ачинского бассейна – Березовского и Харанорского месторождений. Их характеристики приведены в табл. 1 [26].

Таблица 1. Характеристики рассматриваемых углей

Table 1. Characteristics of the considered coals

Месторождение Field	Состав рабочей массы топлива Mass fractions organic mass of fuel					Зольность сухой массы Ash per dry mass	Влага Moisture	Нижняя теплота сгорания, МДж/кг Lower calorific value, MJ/kg
	C ^r	H ^r	N ^r	O ^r	S ^r			
	%							
Березовское Berezovskoye	44,2	3,1	0,4	14,1	0,2	7,0	12,0	15,66
Харанорское Kharanorskoye	33,5	2,2	0,5	10,3	0,3	22,0		11,37

Для каждого типа угля решались задача 1 – максимизация КПД и задача 2 – минимизация цены электроэнергии при заданном значении внутренней нормы возврата капиталовложений. Задача 2 решалась при заданной величине внутренней нормы возврата капиталовложений, равной 15 %, и цене угля 30 и 100 долл/т у.т. Меньшее значение цены топлива соответствует действующим в настоящее время ценам на бурые угли восточных регионов РФ. Большее значение соответствует «среднемировым» ожидаемым ценам на уголь.

- Каждая задача решалась при разных условиях:
- вариант 1 – температура газификации фиксируется на значении 1400 °С (высокотемпературная газификация);
 - вариант 2 – температура газификации оптимизируется (наряду с другими параметрами) и ограничивается снизу величиной 800 °С.

В дальнейшем при обозначении задач используется две цифры. Первая цифра означает номер задачи, а вторая номер варианта. Так, например, запись «задача 2–1» означает, что решается задача минимизации цены электроэнергии при высокотемпературной газификации.

Также были проведены расчеты ПГУ, в которой нет высокотемпературного подогрева воздуха. В таких расчетах использовалась математическая модель ПГУ, в которой отсутствует расширительная турбина, система РКПВ, дополнительный газо-воздушный теплообменник и камера сгорания. Для такой установки решались задачи 1 и 2, при ограничении на температуру газификации снизу равном 800 °С.

Результаты оптимизационных расчетов представлены в табл. 2, 3. В табл. 2 приведены расчет-

ные оптимальные значения параметров газогенератора, газовой и паровой турбин. В табл. 3 приведены механические мощности газовой турбины, компрессора ГТ, расширительной турбины, паровой турбины, общая масса керамической засыпки системы РКПВ, площади теплообменников и итоговые технико-экономические показатели установки.

Анализ результатов оптимизационных расчетов показал, что для каждой температуры газификации имеется своя оптимальная температура дутьевого воздуха, находящаяся в диапазоне весьма высоких значений (1000–1800 °С). При этом величина данной температуры зависит от вида решаемой оптимизационной задачи (максимум КПД или минимум цены электроэнергии). Наибольшей эффективностью обладают варианты с минимально возможной температурой газификации. Для данных вариантов максимальные значения КПД лежат в диапазоне 47,9–54,8 %. Для цены угля 30 долл./т у.т. оптимальные (по критерию минимума цены электроэнергии) КПД лежат в диапазоне 45,4–49,0 %, оптимальные удельные капиталовложения – в диапазоне 1909,4–2010,6 долл./кВт, теплота сгорания генераторного газа – в диапазоне

Таблица 2. Расчетные оптимальные значения параметров оборудования ПГУ с газификацией угля

Table 2. Calculated optimal values of the parameters of the combined cycle plant with a coal gasification

Наименование Parameter	Уголь Coal	С подогревом воздуха перед ГТ Option with air preheating						Без подогрева воздуха перед ГТ Option without air preheating		
		Задача/Case								
		1-1	2-1		1-2	2-2		1	2	
		30	30	100	30	30	100	30	30	100
Температура газа на выходе ГТ, °C Gas temperature at gas generator outlet, °C	Б/В X/Kh	1401 1402,1	1401,8 1401,3	1400,7 1401	801,2 800,7	801,2 805,3	800,2 801,3	800,6 800,3	800,1 800,3	800,1 800
Температура воздуха на входе ГТ, °C Air temperature at gas generator inlet, °C	Б/В X/Kh	1800,2 1800,8	1532,2 1283,9	1498,5 1505,6	1577,9 1800,6	1054,9 1079,5	1219,7 1105,5	433,9 436,4	269,6 269,9	270,1 270,3
Низшая теплота сгорания газа, МДж/м³ Lower calorific value, MJ/m³	Б/В X/Kh	5,3 5,6	4,9 5,8	4,9 5,9	8,3 10,4	6,0 7,7	6,6 7,8	5,9 9,0	5,1 6,9	5,1 7,6
Давление газа перед ГТ, кг/см² Gas pressure at gas turbine inlet, kg/cm²	Б/В X/Kh	17,9 18,1	9,1 6,8	11,1 6,8	18,2 18,1	6,4 6,5	6,6 6,4	18,9 19,2	6,4 6,3	6,2 6,3
Температура газа на выходе ГТ, °C Gas temperature at gas turbine outlet, °C	Б/В X/Kh	719,8 714,6	861 920,1	826,1 918,4	712,4 715,8	935,8 930,7	931,8 935,7	711,9 704,8	940,7 936,4	942,8 939,1
Давление острого пара, кг/cm² Live steam pressure, kg/cm²	Б/В X/Kh	154,4 136,9	138,4 133,3	147,7 133,1	159,9 133,2	145,6 133,2	155,7 148,4	160,6 157,4	155,3 149,6	151,1 153,9
Температура острого пара, °C Live steam temperature, °C	Б/В X/Kh	509,1 498,1	507,0 482,3	506,1 514,7	524,7 509,4	527,6 504,4	519,3 527,7	521,8 527,2	516,8 527,3	528,1 531,1
Расход острого пара, кг/c Live steam flow rate, kg/s	Б/В X/Kh	137,4 134,4	142,5 151,9	141,8 151,8	115,2 111,6	155,2 145,9	155,2 151,8	111,2 105,9	151,9 151,5	151,3 151,4
Давление пара промперегрева, кг/cm² Reheat steam pressure, kg/cm²	Б/В X/Kh	33,5 32,3	27,2 31,8	27,2 27,3	33,3 30,2	26,9 35,8	28,6 27,5	30,9 31,6	27,4 27,9	27,1 28,1
Температура пара промперегрева, °C Reheat steam temperature, °C	Б/В X/Kh	487,9 485,8	485,0 486,1	485,8 480,9	487,1 484,8	481,5 476,9	482,9 485,4	483,6 483,7	482,5 484,4	483,7 484,4
Давление пара контура низкого давления, кг/cm² Steam pressure in low-pressure evaporative circuit, kg/cm²	Б/В X/Kh	18,1 20,9	11,1 12,4	15,9 15,6	22,7 27,4	9,8 19,9	17,4 11,7	24,7 22,9	18,7 11,7	13,8 15,9
Расход пара контура низкого давления, кг/c Steam generating capacity of low-pressure evaporative circuit, kg/s	Б/В X/Kh	7,3 7,1	7,5 8,1	7,5 8,0	6,4 5,9	4,8 7,9	4,8 8,2	5,9 5,6	8,1 7,9	7,9 7,9

Примечание. Здесь и далее приняты следующие обозначения: «Б» – в расчетах используется уголь Березовского месторождения, «Х» – Харанорского месторождения, «30» – расчеты технико-экономических показателей ТЭУ проводятся при цене топлива 30 долл./т у.т., «100» – при цене топлива 100 долл./т у.т.

Note. Here and below, the following designations are used: «B» – Berezovskoe coal field is used in calculations, «Kh» – Kharanorskoe field, «30» – calculations of technical and economic indicators of the power plant are conducted at a fuel price of 30 \$/tec, «100» – at a fuel price of 100 \$/tec.

Таблица 3. Оптимальные технико-экономические параметры ПГУ с газификацией угля

Table 3. Optimal technical and economic parameters of the combined cycle plant with a coal gasification

Наименование Parameter	Уголь Coal	С подогревом воздуха перед ГТ Option with air preheating						Без подогрева воздуха перед ГТ Option without air preheating					
		Задача/Case											
		1-1			2-1		1-2		2-2		1	2	
		30	30	100	30	30	100	30	30	100	30	30	100
Суммарная масса керамической засыпки РКПВ, т Mass of ceramic filling of the system of high-temperature heat exchangers, t	Б/В	747,5	235,3	235,5	1209,7	235,2	235,2	—	—	—			
	X/Kh	633,7	235,7	237,1	941,9	237,7	235,1	—	—	—			
Механическая мощность ГТ, МВт Gas turbine capacity, MW	Б/В	414,8	282,4	307,3	506,4	331,0	334,1	481,5	321,1	325,7			
	X/Kh	442,3	233,3	273,6	505,8	322,3	339,0	484,7	334,2	335,8			
Мощность компрессора ГТ, МВт Gas turbine compressor capacity, MW	Б/В	198,7	115,6	133,2	231,6	117,2	119,6	221,2	113,3	112,4			
	X/Kh	204,7	85,2	99,4	227,5	112,2	117,5	220,6	114,2	114,7			
Механическая мощность расширительной ГТ, МВт Expansion turbine capacity, MW	Б/В	29,7	19,1	20,9	12,1	5,0	7,8	—	—	—			
	X/Kh	21,1	7,1	9,7	4,6	3,4	2,5	—	—	—			
Механическая мощность ПТ, МВт Steam turbine capacity, MW	Б/В	206,5	214,1	214,7	175,3	234,9	234,8	169,3	232,0	232,1			
	X/Kh	201,9	221,9	228,7	170,3	211,3	230,5	161,1	231,4	233,0			
Суммарная площадь поверхности ТО на продуктах газификации, м² Surface area of heat exchangers on gasification products, m²	Б/В	3877	9244	6728	1998	2746	4582	1734	1421	1799			
	X/Kh	2890	6958	4882	2141	2342	1907	2178	2421	1772			
Суммарная площадь поверхности ТО на продуктах сгорания, м² Surface area of heat exchangers on combustion products, m²	Б/В	56266	30726	39305	92982	56252	58496	82369	47668	66884			
	X/Kh	63012	40517	44209	77951	43242	61535	90286	49624	70043			
Полезная мощность установки, МВт Useful capacity of the plant, MW	Б/В	423,5	380,4	388,9	447,2	443,8	444,8	426,6	335,8	441,5			
	X/Kh	437,9	366,8	399,4	445,4	417,1	447,2	422,3	447,5	449,1			
КПД нетто, % Net efficiency, %	Б/В	49,7	46,1	47,0	54,8	49,0	49,3	54,5	49,2	49,3			
	X/Kh	49,2	45,4	45,5	53,8	47,9	48,5	54,1	48,6	48,7			
Удельные капиталовложения, долл./кВт Specific capital investment in the useful capacity, USD/kWh	Б/В	2411,9	2010,6	2040,1	2558,0	1910,1	1917,5	2027,3	1784,0	1789,9			
	X/Kh	2341,4	1948,3	1963,3	2235,9	1909,4	1937,5	2048,4	1791,1	1794,1			
Цена электроэнергии, цент/кВт ч Electricity price, Cent/kWh	Б/В	9,75	8,42	10,34	10,22	7,88	9,65	8,24	7,43	9,16			
	X/Kh	9,49	8,08	10,04	9,03	7,99	9,67	8,29	7,44	9,23			

4,9–7,7 МДж/м³. Для цены топлива 100 долл./т у.т. оптимальные КПД лежат в диапазоне 45,5–49,3 %, оптимальные удельные капиталовложения – в диапазоне 1917,5–2040,1 долл./кВт, теплота сгорания генераторного газа – в диапазоне 4,9–7,8 МДж/м³.

Следует заметить, что вид решаемой задачи оказывает существенное влияние на оптимальное давление продуктов сгорания перед газовой турбиной, а следовательно, на давление процесса газификации и на температуру газа после ГТ. При решении задач на максимум КПД давление газа перед ГТ лежит в диапазоне 17,9–19,2 кг/см², температура газа на выходе газовой турбины – в диапазоне 704,8–719,8 °С. При решении задачи на минимум цены электроэнергии эти величины лежат в диапазоне 6,4–11,1 кг/см² и 826,1–942,8 °С соответственно. Это связано с тем, что снижение давления на входе ГТ при фиксированной входной температуре приводит к увеличению температуры газа на выходе ГТ. В результате увеличиваются температурные напоры в теплообменниках котла-утилизатора, уменьшаются их площади поверхности и снижаются удельные капиталовложения в ПГУ. Одновременно снижение давления перед ГТ приводит к уменьшению КПД и росту топливных издержек. Причем, при рассматриваемых ценах на топливо и оборудование для снижения цены электроэнергии оказывается выгодным перейти на меньшее давление продуктов сгорания перед газовой турбиной.

Таблица 4. Расчетные составы генераторного газа

Table 4. Calculated compositions of the generator gas

Расход компонентов газа, кг/с Flow rate of gas components, kg/s	С подогревом воздуха перед ГТ Option with air preheating				Без подогрева воздуха перед ГТ Option without air preheating	
	Уголь/Coal					
	Березовский Berezovsky		Харанорский Kharanorskiy		Березовский Berezovsky	Харанорский Kharanorskiy
	Задача/Case					
	2-1	2-2	2-1	2-2	2	2
CO ₂	12,9	19,5	11,6	16,3	24,2	18,3
CH ₄	0,0	1,5	0,0	2,3	0,8	1,7
N ₂	71,8	62,1	50,7	29,3	74,3	36,2
CO	41,7	39,9	40,9	33,1	36,9	32,3
H ₂ S	0,15	0,17	0,19	0,19	0,17	0,19
H ₂ O	11,8	6,55	14,0	7,1	8,4	8,1
H ₂	2,1	2,5	2,6	2,7	2,4	2,7
Низшая теплота сгорания, МДж/м³ Lower calo- rific value, MJ/m³	4,9	6,0	5,8	7,7	5,1	6,9

Сопоставление вариантов ПГУ с высокотемпературным нагревом дутьевого воздуха с вариантами, когда дутьевой воздух поступает в газогенератор непосредственно от компрессора без дополнительного подогрева, показало, что последние вари-

анты имеют более низкий КПД и в то же время меньшие удельные капиталовложения. Калорийность газа, поступающего в камеру сгорания газовой турбины, в вариантах без подогрева воздуха ниже, чем с подогревом. В табл. 4 в качестве примера приведены данные по расчетному составу газа при решении задачи на минимум цены электроэнергии.

Выводы

1. Предложена оригинальная технологическая схема ПГУ, в которой высокотемпературный нагрев дутьевого воздуха на входе в газогенератор осуществляется в керамических теплообменниках периодического действия. При этом для нагрева керамической засыпки используются продукты сгорания очищенного генераторного газа. Это обеспечивает надёжную работу системы высокотемпературного подогрева воздуха. Разработана математическая модель парогазовой установки с высокотемпературной газификацией угля.
2. Сформулированы задачи оптимизации параметров ПГУ по критериям энергетической (максимум КПД нетто) и экономической (минимум цены электроэнергии при заданной внутренней норме капиталовложений) эффективности. Выполнены оптимизационные расчеты ПГУ с газификацией для углей Березовского и Харанорского месторождений при ценах 30 и 100 долл/т у.т.
3. Расчеты показали, что оптимальными являются варианты, в которых температура дутьевого воздуха близка к максимально допустимой, а

температура процесса газификации – к минимально допустимой.

4. Увеличение температуры воздуха перед газогенератором приводит к значительному увеличению теплоты сгорания генераторного газа.
5. Полученные технико-экономические параметры ПГУ зависят от вида решаемой оптимизационной задачи (максимум КПД или минимум цены электроэнергии). Так, при решении задачи на минимум цены электроэнергии давление газа перед газовой турбиной существенно ниже, чем при решении задачи на максимум КПД. Это связано с тем, что снижение давления на входе ГТ при фиксированной входной температуре приводит к увеличению температуры газа на выходе ГТ. В результате увеличиваются температурные напоры в теплообменниках котла-утилизатора, уменьшаются их площади поверхности и снижаются удельные капиталовложения в ПГУ. Одновременно снижение давления перед ГТ приводит к уменьшению КПД и росту топливных издержек. Причем, при рассматриваемых ценах на топливо и оборудование для снижения цены электроэнергии оказывается выгодным перейти на меньшее давление продуктов сгорания перед газовой турбиной.
6. На основе проведенного анализа можно сделать вывод, что ПГУ с высокотемпературным подогревом дутьевого воздуха являются конкурентоспособными установками, заслуживающими дальнейших исследований.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-08-00739-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тумановский А.Г. Перспективы развития угольных ТЭС России // Теплоэнергетика. – 2017. – № 6. – С. 3–13.
2. Tola V., Pettinau A. Power generation plants with carbon capture and storage: a techno-economic comparison between coal combustion and gasification technologies // Applied Energy. – 2014. – V. 113. – P. 1461–1474.
3. Combined Cycle Systems for Near-Zero Emission Power Generation / Ed. by A. Rao. – Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi: Woodhead Publishing Limited, 2012. – 338 p.
4. Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies / Ed. by Ting Wang, G. Stiege. – Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi: Woodhead Publishing Limited, 2017. – 889 p.
5. Melchior T., Madlener R. Economic evaluation of IGCC plants with hot gas cleaning // Applied Energy. – 2012. – V. 97. – P. 170–184.
6. Гибридные ПГУ на твердом топливе / Т.Ф. Богатова, А.Ф. Рыжков, Н.В. Вальцев, П.В. Осипов, С.И. Гордеев // Энергетик. – 2014. – № 12. – С. 12–16.
7. Ольховский Г.Г. Новые проекты ПГУ с газификацией угля // Теплоэнергетика. – 2016. – № 10. – С. 3–13.
8. Ryzhkov A., Bogatova T., Gordeev S. Technological solutions for an advanced IGCC plant // Fuel. – 2018. – V. 214. – P. 63–72.
9. Развитие поточных газификационных технологий в Азиатско-Тихоокеанском регионе / А.Ф. Рыжков, Т.Ф. Богатова, Цзэн Линянь, П.В. Осипов // Теплоэнергетика. – 2016. – № 11. – С. 40–50.
10. Саламов А.А. Перспективы развития ПГУ с газификацией бурого угля и связыванием углерода // Энергетика за рубежом. – 2012. – № 3. – С. 25–31.
11. Integrated gasification combined cycle (IGCC) process simulation and optimization / F. Emun, M. Gadalla, T. Majazi, D. Boer // Computers and Chemical Engineering. – 2010. – V. 34. – P. 331–338.
12. IGCC process intensification for simultaneous power generation and CO₂ capture / Usama Ahmed, Umer Zahid, Yeong Su Jeong, Chul-Jin Lee, Chonghun Han // Chemical Engineering and Processing. – 2016. – V. 101. – P. 72–86.
13. Thermo-economic analysis of integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant with carbon capture / Hasan Mahmood Sheikh, Atta Ullah, Kun Hong, Muhammad Zaman // Chemical Engineering and Processing – Process Intensification. – 2018. – V. 128. – P. 53–62.
14. Kunze Ch., Riedl K., Spliethoff H. Structured exergy analysis of an integrated gasification combined cycle (IGCC) plant with carbon capture // Energy. – 2011. – V. 36. – P. 1480–1487.
15. Siefert N.S., Litster S. Exergy and economic analyses of advanced IGCC-CCS and IGFC-CCS power plants // Applied Energy. – 2013. – V. 107. – P. 315–328.
16. Beer J.M. High efficiency electric power generation: the environmental role // Progress in Energy and Combustion Science. – 2007. – V. 33. – P. 107–134.
17. Григорук Д.Г., Туркин А.В. Исследования тепловой схемы перспективной ПГУ с внутрицикловой газификацией топлива // Теплоэнергетика. – 2010. – № 2. – С. 30–32.

18. Guiffrida A., Romano M.C., Lozza G. Thermodynamic analysis of air-blown gasification for IGCC applications // *Applied Energy*. – 2011. – V. 88. – P. 3949–3958.
19. Микула В.А., Рыжков А.Ф., Вальцев Н.В. Анализ возможности создания системы нагрева воздуха для ПГУ с внутрицикловой газификацией твердого топлива // *Теплоэнергетика*. – 2015. – № 11. – С. 9–14.
20. Разработка технологии подготовки твердых топлив и выработки тепловой и электрической энергии на основе парогазового цикла / А.Ф. Рыжков, Т.Ф. Богатова, С.И. Гордеев, Н.А. Абимов // *Использование твердых топлив для эффективного и экологически чистого производства электроэнергии и тепла: II Международная научно-техническая конференция* / под общ. ред. чл.-кор. РАН Г.Г. Ольховского, к.т.н. Г.А. Рябова. – М.: ОАО «ВТИ», 2014. – С. 473–481.
21. Ohadi M.M., Buckley S.G. High temperature heat exchangers and microscale combustion systems: applications to thermal system miniaturization // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2001. – V. 25. – P. 207–217.
22. Compact heat exchangers: a review and future applications for a new generation of high temperature solar receivers / Qi Li, G. Flammant, Xigang Yuan, P. Neveu, Lingai Luo // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2011. – V. 15. – P. 4855–4875.
23. Теплосиловые системы: оптимизационные исследования / А.М. Клер, Н.П. Деканова, Э.А. Тюрина и др. – Новосибирск: Наука, 2005. – 236 с.
24. Оптимизационные исследования энергетических установок и комплексов / под ред. А.М. Клера, Э.А. Тюриной. – Новосибирск: Гео, 2016. – 298 с.
25. Клер А.М., Маринченко А.Ю., Потанина Ю.М. Разработка математической модели системы высокотемпературных керамических теплообменников периодического действия // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329. – № 3. – С. 26–35.
26. Григорьев К.А., Рундыгин Ю.А., Тринченко А.А. Технология сжигания органических топлив. Энергетические топлива. – СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2006. – 92 с.

Поступила 17.05.2018 г.

Информация об авторах

Клер А.М., доктор технических наук, заведующий отделом Института систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН.

Маринченко А.Ю., кандидат технических наук, научный сотрудник Института систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН.

Потанина Ю.М., кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН.

UDC 662.642; 621.311.25

OPTIMIZATION STUDIES OF COMBINED CYCLE PLANT WITH COAL GASIFICATION AND HIGH TEMPERATURE HEATED COMBUSTION AIR

Alexandr M. Kler¹,
kler@isem.irk.ru

Andrey Yu. Marinchenko¹,
marinchenko@isem.irk.ru

Yulia M. Potanina¹,
julia@isem.irk.ru

¹ Melentiev Energy Systems Institute of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
130, Lermontov street, Irkutsk, 664033, Russia.

Relevance. Integrated gasification combined-cycle plants are considered as one of the promising directions for development of thermal power plants using fossil fuel. Interest in this area is explained by large natural reserves of coal and minimal harmful emissions into the atmosphere during generator gas combustion. The air enriched with oxygen is mainly used to improve gasification, which is quite expensive and leads to an increase in the cost of the installation. Another way to increase the calorific value of the generator gas is to supply air heated to a high temperature (1000 °C or more) into the gasifier. The conventional tubular recuperative heat exchangers do not allow such heating. The only real way to heat the air to the specified temperature level is to use the regenerative heat exchangers of batch operation with ceramic backfilling.

The aim of the study is to make a rational choice of the flow chart of integrated gasification combined-cycle plant with the use of the air preheated to the high temperature, to find optimal cycle parameters and design parameters of individual elements, and to perform the optimization researches according to the criterions of minimum electricity price and energy efficiency for estimation of competitive conditions for the considered integrated gasification combined-cycle plant.

Methods. Complex heat and power systems, including integrated gasification combined-cycle plant, are characterized by the diversity of processes occurring in their elements. The only way for effective studies of these systems is using the methods of mathematical modeling and optimization. A methodical approach developed at ISEM SB RAS was used to compare the efficiency of thermal power plants when carrying out optimization studies in this work. It is based on the joint optimization of cycle parameters and design parameters of individual elements.

Results. The authors have carried out technical and economical optimization studies of integrated gasification combined cycle plant. The facility was considered both with the use of high-temperature air heated in a system of ceramic heat exchangers of batch operation, and without such heating. It is shown that the supply of high-temperature heated air to the gas generator does not lead to a significant improvement in the technical and economic parameters of the integrated gasification combined-cycle plant, but it allows obtaining more calorific gas with comparable values of the energy efficiency and electricity price.

Key words:

High-temperature air heating, integrated gasification combined cycle, air-blown gasification, mathematical modeling, technical and economical optimization studies.

The reported study was funded by RFBR according to the research project no. 16–08–00739-a.

REFERENCES

1. Tumanovskii A.G. Prospects for the Development of Coal-Steam Plants in Russia. *Teploenergetika*, 2017, no. 6, pp. 3–13. In Rus.
2. Tola V., Pettinau A. Power generation plants with carbon capture and storage: a techno-economic comparison between coal combustion and gasification technologies. *Applied Energy*, 2014, vol. 113, pp. 1461–1474.
3. *Combined Cycle Systems for Near-Zero Emission Power Generation*. Ed. by A. Rao. Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, Woodhead Publishing Limited, 2012. 338 p.
4. *Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies*. Eds. Ting Wang, G. Stiege. Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, Woodhead Publishing Limited, 2017. 889 p.
5. Melchior T., Madlener R. Economic evaluation of IGCC plants with hot gas cleaning. *Applied Energy*, 2012, vol. 97, pp. 170–184.
6. Bogatova T.F., Ryzhkov A.F., Valtsev N.V., Osipov P.V., Gordeyev S.I. Solid-fuel hybrid gas turbine units. *Energetik*, 2014, no. 12, pp. 12–16. In Rus.
7. Olkhovskiy G.G. New design of gas turbine units with coal gasification. *Teploenergetika*, 2016, no. 10, pp. 3–13. In Rus.
8. Ryzhkov A., Bogatova T., Gordeev S. Technological solutions for an advanced IGCC plant. *Fuel*, 2018, vol. 214, pp. 63–72.
9. Ryzhkov A.F., Bogatova T.F., Tszen Linlyan, Osipov P.V. Development of continuous gasification techniques in Asia-Pacific region. *Teploenergetika*, 2016, no. 11, pp. 40–50. In Rus.
10. Salamov A.A. Prospects of developing gas turbine units at brown coal gasification and binding carbon. *Energetika za rubezhom*, 2012, no. 3, pp. 25–31. In Rus.
11. Emun F., Gadalla M., Majozi T., Boer D. Integrated gasification combined cycle (IGCC) process simulation and optimization. *Computers and Chemical Engineering*, 2010, vol. 34, pp. 331–338.
12. Usama Ahmed, Umer Zahid, Yeong Su Jeong, Chul-Jin Lee, Chonghun Han. IGCC process intensification for simultaneous power generation and CO₂ capture. *Chemical Engineering and Processing*, 2016, vol. 101, pp. 72–86.
13. Hasan Mahmood Sheikh, Atta Ullah, Kun Hong, Muhammad Zaman. Thermo-economic analysis of integrated gasification combi-

- ned cycle (IGCC) power plant with carbon capture. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, 2018, vol. 128, pp. 53–62.
14. Kunze Ch., Riedl K., Spliethoff H. Structured exergy analysis of an integrated gasification combined cycle (IGCC) plant with carbon capture. *Energy*, 2011, vol. 36, pp. 1480–1487.
 15. Siefert N.S., Litster S. Exergy and economic analyses of advanced IGCC-CCS and IGFC-CCS power plants. *Applied Energy*, 2013, vol. 107, pp. 315–328.
 16. Beer J.M. High efficiency electric power generation: the environmental role. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2007, vol. 33, pp. 107–134.
 17. Grigoruk D.G., Turkin A.V. Study of thermal scheme of the prospective gas turbine unit with fuel integrated gasification. *Teploenergetika*, 2010, no. 2, pp. 30–32. In Rus.
 18. Guiffreda A., Romano M.C., Lozza G. Thermodynamic analysis of air-blown gasification for IGCC applications. *Applied Energy*, 2011, vol. 88, pp. 3949–3958.
 19. Mikula V.A., Ryzhkov A.F., Valtsev N.V. Analysis of possibility of developing the air heating system for gas turbine units with integrated gasification of solid fuel. *Teploenergetika*, 2015, no. 11, pp. 9–14. In Rus.
 20. Ryzhkov A.F., Bogatova T.F., Gordeev S.I., Abaimov N.A. Razrabotka tekhnologii podgotovki tverdykh topliv i vyrabotki teplovoy i elektricheskoy energii na osnove parogazovogo tsikla [Development of technology for solid fuels preparation and generation of thermal and electric energy on the basis of steam and gas cycle]. *Ispolzovanie tverdykh topliv dlya effektivnogo i ekologicheskogo proizvodstva elektroenergii i tepla. II Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya* [The use of solid fuels for efficient and environmentally friendly production of electricity and heat. II International scientific and technical conference]. Eds. G.G. Olkhovsky, G.A. Ryabov. Moscow, VTI Publ., 2014. pp. 473–481.
 21. Ohadi M.M., Buckley S.G. High temperature heat exchangers and microscale combustion systems: applications to thermal system miniaturization. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2001, vol. 25, pp. 207–217.
 22. Qi Li, G. Flamant, Xigang Yuan, P. Neveu, Lingai Luo. Compact heat exchangers: a review and future applications for a new generation of high temperature solar receivers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, vol. 15, pp. 4855–4875.
 23. Kler A.M., Dekanova N.P., Tyurina E.A. *Teplosilovye sistemy: optimizatsionnye issledovaniya* [Thermal power systems: optimization studies]. Novosibirsk, Nauka Publ., 2005. 236 p.
 24. *Optimizatsionnye issledovaniya energeticheskikh ustanovok i kompleksov* [Optimization studies of power plants and energy complexes]. Eds. A.M. Kler, E.A. Tyurina. Novosibirsk, Geo Publ., 2016. 298 p.
 25. Kler A.M., Marinchenko A.Yu., Potanina Yu.M. Development of mathematical model of the system of high-temperature ceramic heat exchangers of periodic action. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 3, pp. 26–35. In Rus.
 26. Grigoryev K.A., Rundygin Yu.A., Trinchenko A.A. *Tekhnologiya szhiganiya organicheskikh topliv. Energeticheskie topliva* [Technology of burning organic fuels. Energy Fuels]. St-Petersburg, Polytechnic University Publ., 2006. 92 p.

Received: 17 May 2018.

Information about the authors

Alexandr M. Kler, Dr. Sc., professor, Energy Systems Institute of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Andrey Yu. Marinchenko, Cand. Sc., researcher, Energy Systems Institute of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Yulia M. Potanina, Cand. Sc., senior researcher, Energy Systems Institute of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

УДК 544.344.9:553.251.2

ОСНОВНЫЕ ФОРМЫ МИГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В СОДОВЫХ ОЗЕРАХ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Борзенко Светлана Владимировна¹,
svb_64@mail.ru

Фёдоров Игорь Андреевич¹,
fedorowia@gmail.com

¹ Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
Россия, 672014, г. Чита, ул. Недорезова, 16а.

Актуальность исследования обусловлена недостаточной изученностью поведения металлов в соленых озерах Восточного Забайкалья в присутствии гуминовых веществ как фактора снижения их токсичности и биодоступности.

Цель: выявление основных форм миграции некоторых металлов в присутствии фульвовых и гуминовых кислот в водах содовых озер Восточного Забайкалья с помощью термодинамических расчетов.

Объекты: гуминовые вещества, ионы металлов, содовые озера Восточного Забайкалья.

Методы: химический анализ водных проб содовых озер – титриметрия, потенциометрия, фотоколориметрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, пламенно-эмиссионная спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; термодинамическое моделирование с применением программного комплекса MINTEQA2 (Generic NICA-Donnan).

Результаты. Представлены результаты химических исследований состава природных вод содовых озер Восточного Забайкалья, проведены термодинамические расчеты с применением программного комплекса MINTEQA2 с учетом присутствия гуминовых и фульвокислот в озерных водах и установлены основные формы нахождения некоторых металлов. Показаны зависимости образования органически и неорганически связанных комплексов металлов от минерализации и pH, селективность сорбции металлов гуминовыми веществами и образование аутигенных минералов в содовых озерах, приведены индексы насыщения озерных вод по отношению к этим минералам. Установлено, что основным барьером на пути концентрирования в рассматриваемых озерах для основных катионов выступают минералы, с которыми вода находится в равновесии и даже пересыщена ими. Количество связанных в комплексы металлов и их положения в рядах определяются содержанием органического вещества, свойствами этих металлов, а также основными геохимическими параметрами среды.

Ключевые слова:

гуминовые вещества, гуминовые кислоты, фульвовые кислоты, содовые озера, ионы металлов, комплексообразование, сорбция, аутигенные минералы, термодинамическое моделирование.

В последние годы большое количество научных работ посвящено проблеме комплексообразования ионов металлов с гумусовым веществом (ГВ) [1–10]. Обладая макролигандными свойствами, оно вносит существенный вклад в инактивацию большинства металлов, снижая их токсичность и биодоступность [11, 12]. Селективность ионов металлов позволяет ранжировать их по склонности к сорбции ГВ в зависимости от физико-химических параметров среды их нахождения [13, 14]. В этом плане проведена огромная работа по установлению значений констант устойчивости ГВ с металлами, форм их нахождения в водах в зависимости от природной климатической зоны, определены ряды устойчивости Me-ГВ в болотно-озерных системах [15, 16]. Между тем, для рассматриваемого региона подобных исследований не проводилось.

Современные термодинамические модели [17]: Humic Ion-Binding Model VI [18], NICA model [19], на использовании которых основаны компьютерные комплексы для моделирования: WHAM-VI (MODEL VI), ECOSAT (NICA) и MINTEQA2 (Generic NICA-Donnan), позволяют с большой достоверностью моделировать биогеохимические процессы, протекающие в системе вода – горная порода – органическое вещество – газ, и определять роль ГВ в рассеивании или концентрировании металлов в природных водах.

Основная цель настоящей работы заключается в выявлении с помощью термодинамических расчетов основных форм миграции некоторых металлов и ранжировании по степени связывания их фульвовыми (ФК) и гуминовыми (ГК) кислотами в водах некоторых содовых озер Восточного Забайкалья.

Экспериментальная часть

В данной статье представлены результаты химических исследований макро- и микрокомпонентного состава некоторых минеральных озер юга Восточного Забайкалья, выполненных в 2015 г. (табл. 1). Опробование выбранных объектов проводилось с помощью пробоотборников в специально подготовленные емкости из водной толщи с глубины около 30–40 см от зеркала воды. Для проведения общего химического анализа пробы отбирали в полиэтиленовые бутылки объемом 1,5–3,0 л, заполняя их доверху водой, и плотно закупоривали. Химико-аналитический анализ выполнялся общепринятыми методами в Институте природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (г. Чита) по соответствующим внедренным методикам с регламентированными метрологическими характеристиками. Оценка содержаний определяемых компонентов в образцах проводилась по мере поступления проб в лабораторию. Для

анализа неустойчивых компонентов применялась консервация проб в соответствии с требованиями методик для каждого такого компонента на месте отбора пробы (металлы – добавление концентрированной азотной кислоты особой чистоты до pH=2; фосфор общий – добавление концентрированной химически чистой серной кислоты до pH=2). Концентрации кальция и магния определялись методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией проб [20]. Для определения натрия и калия использован метод пламенно-эмиссионной спектроскопии [21]. Определение основных катионов макросостава осуществлялось на спектрофотометре SOLAAR M6 фирмы Thermo Scientific. Потенциометрическим методом с применением ионселективных электродов определялись pH, Eh, F. Методом потенциометрического титрования оценивалось содержание в водах неорганических форм углерода, а именно CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- . Титрование раствором хлорида бария в присутствии индикатора нитхромазо применялось для определения в образцах количества сульфат-ионов SO_4^{2-} , а аргентометрией устанавливалось содержание хлоридов Cl^- . Измерение количеств кремния в озерных водах осуществлялось фотометрическим методом в виде желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты. Определение валового содержания фосфора выполнялось фотометрически по образованию молибденовой сини после окисления всех фосфорсодержащих соединений до ортофосфатов. Определение массовой концентрации сульфидов основано на способности их в кислой среде образовывать с продуктами окисления N, N-диметил-п-фенилендиамина солью железа (III) метиленовую синь, интенсивность которой устанавливалась фотометрически. Содержание органического углерода оценивалось по величине химического потребления кислорода (ХПК), которое также определялось фотометрическим методом [22, 23]. Для раздельного определения содержания в анализируемых образцах концентраций ФК и ГК был применен метод, основанный на предварительном их концентрировании вымораживанием и выпариванием из одной пробы воды, дальнейшим разделением путем обработки раствором пирофосфата калия и фотометрическом определении на двух длинах волн [24]. Все фотометрические определения были выполнены на однолучевом спектрофотометре SPEKOL 1300. Для определения содержания микроэлементов в озерных водах дополнительно в пластиковые пробирки объемом 15 мл были отобраны предварительно профильтрованные через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм водные пробы и законсервированы добавлением особо чистой азотной кислоты. Эти определения были выполнены методом ICP-MS в Аналитическом центре Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск) на высокотехнологичном масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно связанной плазме ELEMENT 2 фирмы Finnigan MAT [25].

Формирование комплексов с органическими веществами, в частности с ФК и ГК, рассматривалось для основных катионов Ca, Mg, Na, K и некоторых микроэлементов Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Al. Расчет форм миграции проводился с использованием компьютерной программы MINTEQ (версия 3.1) и встроенной базы данных констант устойчивости комплексов металлов (Generic NICA-Donnan model). Также учитывалось протекание конкурентных реакций, таких как реакции образования гидроксидных, гидрокарбонатных, сульфатных, хлоридных комплексов металлов. Расчеты были выполнены для девяти содовых озер, в которых отражена вариабельность основных физико-химических характеристик (табл. 1).

Таблица 1. Основные физико-химические показатели вод некоторых озер Восточного Забайкалья

Table 1. Main physicochemical indicators of some lakes waters in Eastern Transbaikalia

Показатели Indicators	Озеро/Lake								
	Царан-Нур Tsagan-Noor	Байм-Булак Baim-Bulak	Царан-Нор Tsagan-Nor	Зун-Торей Zun-Toray	Гонга-Нур Gonga-Noor	Хара-Торум Khara-Torum	Харанор Kharanor	Холбон Kholbon	Доронинское Doroninskoe
Eh, мВ (mV)	-25,0	78,0	52,0	10,0	35,0	53,0	34,0	81,0	70,0
pH	9,56	9,18	9,47	9,55	9,71	9,42	9,37	9,58	9,75
Минерализация, г/л Salinity (g/L)	12,9	2,5	5,7	13,4	6,5	2,7	5,6	28,4	22,5
S^{2-} , мг/л (mg/L)	0,064	0,163	0,084	<0,005	0,223	0,006	<0,005	0,162	370
CO_3^{2-}	1596	150	664	1428	474	132	300	3900	6480
HCO_3^-	3521	1122	2141	3220	762	634	1379	5734	5978
SO_4^{2-}	622	95	403	1767	1416	430	887	2311	121
Cl^-	2967	382	817	2672	1651	621	1216	6920	3190
F^-	21,8	7,1	9,1	13,8	13,8	1,7	5,8	131,4	10,4
Ca^{2+}	6,2	13,3	5,2	12,0	39,8	37,2	18,8	15,4	9,3
Mg^{2+}	57,3	47,4	72,6	48,5	25,5	12,9	36,0	5,3	4,9
Na^+	4021	668	1595	4200	2100	800	1765	9350	6822
K^+	42,5	8,5	27,1	21,5	4,7	3,7	4,4	14,3	107,8
$\text{C}_{\text{орг}}/\text{C}_{\text{орг}}$	40,7	19,8	32,7	38,2	69,6	45,8	15,5	91,7	108,2
ФК/ФА	11,2	7,1	19,2	20,3	55,5	98,3	19,0	56,6	24,0
ГК/НА	2,00	1,60	2,17	2,88	3,81	6,36	1,98	6,74	4,79
Si	1,46	3,02	1,45	1,66	2,52	1,95	3,88	1,92	4,2
$\text{P}_{\text{общ}}/\text{P}_{\text{total}}$	1,72	0,43	0,16	1,73	1,08	0,99	0,55	4,50	4,45
Al, мкг/л (µg/L)	6,4	7,9	8,5	7,0	12,3	16,0	10,8	63,3	16,6
Mn	1,96	1,07	1,53	0,69	4,31	1,04	0,50	18,80	19,00
Fe	2,5	7,4	23,9	8,5	31,3	52,3	8,9	382,0	345,0
Co	0,51	0,26	0,21	0,66	2,09	0,76	0,42	1,58	0,26
Ni	2,55	1,30	1,57	2,57	5,63	2,19	2,51	13,30	2,00
Cu	3,01	1,78	1,19	5,23	18,60	11,30	2,51	14,90	2,64
Zn	15,41	4,13	5,50	1,72	3,47	2,20	0,78	6,52	1,20
Ba	11,5	42,7	6,1	10,8	26,4	10,2	52,1	65,1	34,0
Sr	274,0	987,9	187,1	47,2	257,4	94,0	704,1	533,0	467,4
Pb	0,48	0,13	0,22	0,26	0,22	0,09	0,14	4,93	1,24

Результаты и их обсуждение

По пространственному положению все озера относятся к Онон-Борзинской лимнической системе. Все они бессточные, повышенная соленость их вызвана испарительным концентрированием вод. Согласно делению вод по минерализации, пять из девяти озер относятся к солоноватым (2,5–6,5 г/л), остальные – к соленым (12,9–28,4 г/л) с рН от 9,18 до 9,75. Согласно классификации Курнакова–Валашко [26], все озера относятся к содовому типу. В сумме анионов доминируют карбонатный комплекс ($\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$) и хлорид-ион Cl^- . Сульфаты в значимых количествах (более 20 мг-экв. %) присутствуют в двух озерах: Харанор и Гонга-Нур. При этом находятся они здесь в подчиненных количествах. Среди катионов основным является натрий. Доля кальция и магния становится заметнее в менее минерализованных и щелочных озерах (оз. Байм-Булак и Гонга-Нур).

В широких границах изменяются концентрации металлов (табл. 1). Максимальный диапазон характерен для Fe и Zn, содержания которых варьируют в пределах нескольких математических порядков (2,5–382,0 и 0,78–15,41 мкг/л соответственно). В меньших масштабах изменяются концентрации Co и Pb (0,21–2,09 и 0,09–4,93 мкг/л соответственно).

Содержание растворенного $\text{C}_{\text{орг}}$ варьирует от 15,5 до 108,2 мг/л, экстремумы значений которого установлены в солоноватом оз. Харанор и соленом оз. Доронинское соответственно. ГВ представлены преимущественно ФК, с содержанием от 7,1 (оз. Байм-Булак) до 98,3 мг/л (оз. Хара-Торум). В меньших количествах присутствуют ГК с концентрацией от 1,60 мг/л (оз. Байм-Булак) до 6,74 г/л (оз. Холбон). По большинству озер с ростом солености вод увеличиваются абсолютные содержания основных ионов Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- и $\text{C}_{\text{орг}}$, напротив, SO_4^{2-} снижаются; в отношении K, Mg и Ca зависимости отсутствуют (рис. 1).

Из представленных диаграмм видно, что накопление $\text{C}_{\text{орг}}$ в озерных водах сопровождается увеличением концентраций основных катионов Na и K и некоторых микроэлементов Fe, Cu, Ni, Pb, Co, Zn, Mn (рис. 2), в отношении остальных металлов зависимости не проявляются.

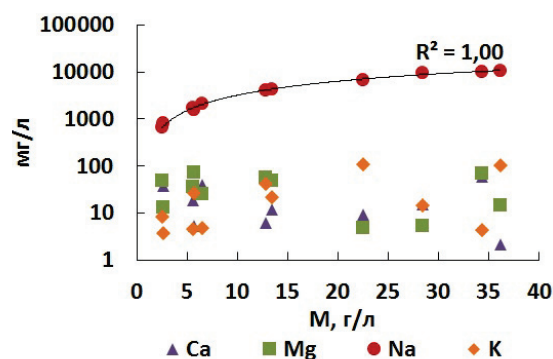


Рис. 1. Распределение содержаний основных ионов и органического углерода относительно минерализации вод

Fig. 1. Distribution of main ions and organic carbon contents with respect to waters salinity

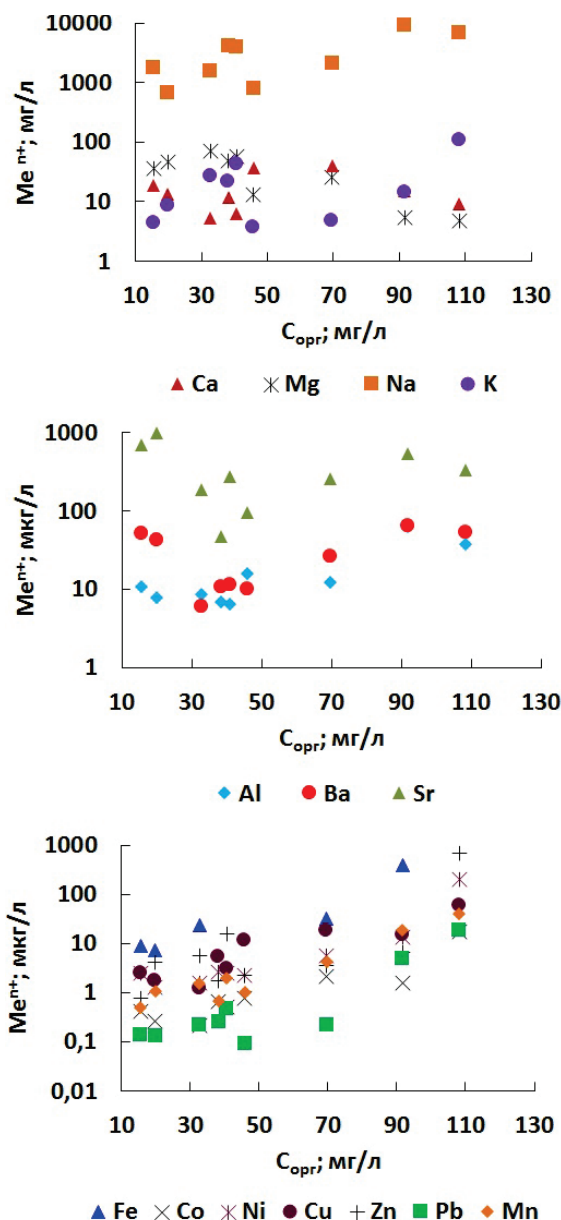
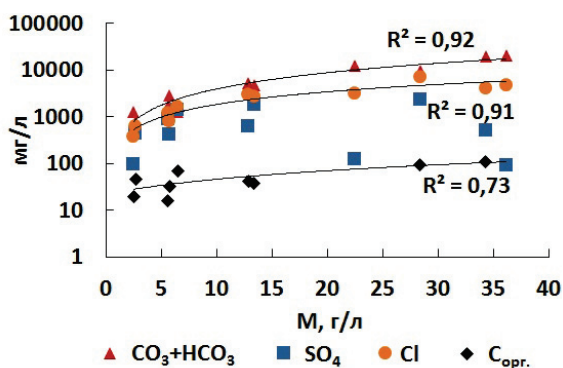


Рис. 2. Распределение металлов относительно содержаний органического углерода

Fig. 2. Distribution of metals with respect to organic carbon content



Для понимания влияния природных факторов на поведение металлов необходимо выявить основные формы их нахождения в водах. Согласно термодинамическим расчётам, полученные данные были классифицированы по степени связывания металла в комплексы с ГВ (табл. 2).

Таблица 2. Относительные содержания (мол. %) основных форм металлов в озерах (по MINTEQ)

Table 2. Relative content (mol. %) of basic forms of metals in lakes (according to MINTEQ)

Металл/Metal	Статистические показатели Statistical indicators	pH	Минерализация, г/л Salinity, g/L	Me-ФК/Me-FA	Me-ГК/Me-HA	Me ²⁺	Me-OH	Me-SO ₄	Me-CO ₃ -HCO ₃
Cu	Среднее/mid	9,51	11,1	83,7	16,3	–	–	–	–
	Минимум/min	9,18	2,49	64,8	5,71	–	–	–	–
	Максимум/max	9,75	28,4	94,3	35,2	–	–	–	–
Fe	Среднее/mid	9,51	11,1	75,7	23,8	–	–	–	–
	Минимум/min	9,18	2,49	43,9	10,2	–	–	–	–
	Максимум/max	9,75	28,4	88,8	56,1	–	–	–	–
Co	Среднее/mid	9,51	11,1	64,3	24,9	1,26	0,85	0,22	8,53
	Минимум/min	9,18	2,49	41,8	7,70	0,42	0,37	0,05	3,46
	Максимум/max	9,75	28,4	85,1	50,6	3,07	1,34	0,52	32,6
Pb	Среднее/mid	9,51	11,1	62,7	35,7	–	–	–	–
	Минимум/min	9,18	2,49	39,4	11,1	–	–	–	–
	Максимум/max	9,75	28,4	80,3	60,6	–	–	–	12,4
Zn	Среднее/mid	9,51	11,1	60,6	24,0	0,14	4,72	0,04	10,6
	Минимум/min	9,18	2,49	34,3	4,51	0,02	1,91	0,02	1,23
	Максимум/max	9,75	28,4	83,3	51,3	0,38	9,17	0,07	59,3
Ni	Среднее/mid	9,51	11,1	19,2	11,0	5,90	2,69	0,97	60,2
	Минимум/min	9,18	2,49	11,1	1,98	0,64	0,77	0,46	17,9
	Максимум/max	9,75	28,4	31,4	43,6	17,4	4,89	2,05	83,0
Ca	Среднее/mid	9,51	11,1	9,35	4,60	44,4	0,01	8,30	32,4
	Минимум/min	9,18	2,49	4,01	1,19	11,8	0,01	0,19	8,05
	Максимум/max	9,75	28,4	14,1	17,1	77,7	0,02	15,4	77,3
Mg	Среднее/mid	9,51	11,1	3,98	2,31	56,8	0,31	8,56	21,6
	Минимум/min	9,18	2,49	1,71	0,37	22,4	0,19	0,29	3,94
	Максимум/max	9,75	28,4	7,76	10,2	84,2	0,49	15,6	64,3
Ba	Среднее/mid	9,51	11,1	2,04	0,98	67,7	–	–	19,5
	Минимум/min	9,18	2,49	0,72	0,17	32,2	–	0,31	3,39
	Максимум/max	9,75	28,4	4,02	4,34	91,2	–	14,1	62,9
Sr	Среднее/mid	9,51	11,1	2,41	1,10	61,4	–	–	22,3
	Минимум/min	9,18	2,49	0,90	0,21	26,7	–	0,37	4,46
	Максимум/max	9,75	28,4	5,40	4,63	88,1	–	18,4	67,7
Mn	Среднее/mid	9,51	11,1	0,67	0,54	8,49	0,25	1,25	87,2
	Минимум/min	9,18	2,49	0,16	0,03	0,57	0,03	0,39	71,0
	Максимум/max	9,75	28,4	2,43	3,26	25,4	0,61	2,76	96,0
K	Среднее/mid	9,51	11,1	0,26	0,10	96,7	–	–	–
	Минимум/min	9,18	2,49	0,10	0,02	94,5	–	0,18	–
	Максимум/max	9,75	28,4	0,45	0,42	99,1	–	3,03	–
Na	Среднее/mid	9,51	11,1	0,25	0,10	93,1	–	–	4,11
	Минимум/min	9,18	2,49	0,10	0,02	77,8	–	0,11	0,25
	Максимум/max	9,75	28,4	0,45	0,42	98,9	–	2,33	20,0
Al	Среднее/mid	9,51	11,1	0,22	0,12	–	–	–	–
	Минимум/min	9,18	2,49	0,05	0,02	–	99,2	–	–
	Максимум/max	9,75	28,4	0,38	0,45	–	99,9	–	–

Расчеты показали, что относительно низкая степень связывания металлов с ГВ отмечается у ос-

новных катионов, присутствующих в растворе в виде ионов и комплексов с неорганическими лигандами. При этом для кальция и магния по мере роста pH и солёности вод характерно снижение доли акватированного катиона Me²⁺ с параллельным ростом доли карбонат-гидрокарбонатных ассоциатов Me-CO₃-HCO₃. Увеличение содержаний ГВ в растворе способствует накоплению Mg-ГВ и Ca-ГВ в количестве до 18 и 31 мол. % соответственно. Для этих металлов характерна тенденция увеличения долей гуминового комплекса с ростом солёности вод, хотя для магния она выражена слабее. Основными же органическими формами их миграции по средним оценкам являются комплексы с фульвокислотами (табл. 1), наибольший процент которых приходится на менее минерализованные озера. Такое поведение металлов обусловлено тем, что они связаны в однотипные комплексные соединения, например, с карбоксильными функциональными группами, значения констант устойчивости которых близки ($\lg K_{Ca-ФК} = -2,13$ и $\lg K_{Mg-ФК} = -2,1$).

Основными формами миграции ионов натрия и калия являются Me⁺, содержания которых составляют более 90 мол. %, и только в соленом оз. Доронинское Na находится (до 20 мол. %) в виде Na-CO₃-HCO₃. Очевидно, что наблюдаемая зависимость совместного роста концентраций Na и C_{орг} является лишь статистической и не указывает на их химическую взаимосвязь.

Стронций и барий, как щелочноземельные металлы, обладают низким сродством к ГВ. Наиболее распространены они в форме катионов Me²⁺. В соленых и щелочных условиях доли Me²⁺ и Me-CO₃-HCO₃ находятся в сопоставимых количествах. Максимальные содержания бария и стронция в виде органически связанных с ГК- и ФК-лигандами достигают 8,36 и 10,03 мол. % соответственно. Тем не менее, барий, подобно магнию и кальцию, при низкой минерализации (2,5 г/л) связан в комплексы с ФК, при высокой (28,4 г/л) – в комплексы с ГК, а для стронция такая аналогия не прослеживается – повсеместно преобладает доля его фульватного ассоциата.

В меньшей степени по сравнению с остальными микроэлементами образование органических комплексов характерно для алюминия, который присутствует в озерных водах более чем на 99 % в виде гидроксильного иона Al(OH)₄⁻. На долю его растворенного фульватного ассоциата приходится десятые доли процента, еще ниже содержания гуминового. Согласно опубликованным сведениям [27], связывание Al органическим веществом зависит от наличия в системе Fe, как считается, основного конкурента за органическое вещество. Между тем, в рассматриваемом случае взаимного влияния этих двух элементов расчетами не установлено, даже при относительно низких концентрациях Fe доля органически связанного алюминия остается низкой. Согласно расчетам железо в рассматриваемой системе находится в виде оксигидроксидов, сульфидов и карбонатов [28].

Марганец мигрирует в основном в виде карбонатного комплекса $\text{Mn-CO}_3\text{-HCO}_3$ и Mn^{2+} . Максимальная степень его присутствия в органически связанной форме Mn-ГК и Mn-ФК достигает всего 6 мол. %, при этом с ростом солености вод доля существенно снижается.

В отношении основных форм миграции никеля проявляется аналогичная картина, но по сравнению с марганцем он в больших количествах находится в органической форме (среднее 30,2 мол. %). Существенная разница между содержаниями Ni-ФК и Ni-ГК проявляется в области относительно низких и высоких значений солености и pH.

Максимальная степень связывания с ГВ характерна для Cu , присутствующей в растворе преимущественно в форме Cu-ФК (64,8–94,3, среднее 83,7) мол. %. На долю Cu-ГК приходится всего от 5,7 до 35,3, при среднем 16,3 мол. %. При этом относительное содержание меди в виде неорганических соединений, в частности $\text{Cu-CO}_3\text{-HCO}_3$, остается несоизмеримо малым (менее 1 мол. %). Имеет место зеркально-симметричный характер распределения относительных содержаний Cu-ФК и Cu-ГК в зависимости от основных геохимических параметров среды (рис. 3), с минимальной разницей их соотношений при pH 9,42 и минерализации 2,7 г/л.

Как по максимальным, так и по средним оценкам, Fe^{3+} по сравнению с Cu^{2+} в меньших объемах мигрирует в виде Fe-ФК (от 43,9 до 88,8 мол. %, при среднем 75,7 мол. %), но больше в виде Fe-ГК (от 10,2 до 56,1 мол. %, в среднем 23,8 мол. %). В распределении его органических соединений зависимости аналогичны Cu (II), за исключением того, что в установленном диапазоне pH и минерализации преобладает доля гуминового комплекса (рис. 3).

Кобальт, цинк и свинец по значимости связывания лигандами ГВ следуют за медью и железом, средние содержания Me-ФК достигают 64,3, 60,6 и 62,7 мол. % соответственно. По средним оценкам содержание Me-ГК для первых двух элементов составляет около 24,9 и 24,0 мол. % соответственно, для свинца увеличивается до 35,7 мол. %.

Таким образом, основными формами миграции Cu , Fe , Pb , Ni и Co в минерализованных содовых

озерах являются их органические комплексы с ГВ. Для Ca , Mg , K , Mn , Ba , Sr , Al доля присутствия их в виде Me-ГВ несоизмеримо мала в сравнении с неорганическими ассоциатами. Очевидно, что металлы в силу своих индивидуальных свойств обладают различным сродством к связыванию ГВ, отсюда в соленых содовых озерах их можно ранжировать по степени связывания в следующий ряд: $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Al}^{3+}$. Попытка сравнения его с одним из принятых в работе компетентных авторов [29]: $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, показывает, что в общих чертах они очень похожи. Исключение составляет только Al^{3+} , гидролиз которого при $\text{pH} > 9$, вероятно, преобладает над образованием комплексов с ГВ.

По объему сорбированных гуминовыми кислотами металлов селективность проявляется в следующем порядке: $\text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{K}^+, \text{Na}^+$. Для шести первых элементов процент сорбции по средним оценкам составляет от 60 до 35 мол. %.

Согласно термодинамическим расчётам такие ионы, как Ca , Mg , Sr , Ba , Al , в меньшей степени подвержены процессам сорбции, чем ионы тяжелых металлов, сорбированная ГВ доля которых составляет от 0,3 до 14 мол. %. В то же время относительно низкие их концентрации в водах могут объясняться вторичным минералообразованием.

Анализ термодинамических данных показал, что в озерах возможно формирование широкого спектра хемогенных карбонатов (кальцит и ватерит, доломит, моногидрокарбонат, несквегонит и гидромагнезит, стронцианит, витерит, сидерит, родохрозит) (табл. 3), которые связывают значительное количество Ca , Mg , Sr , Ba , отчасти Fe и Mn .

Среди карбонатов Na -группы отмечается возможность насыщения наиболее минерализованных вод гейлюситом, но при этом значение степени насыщения остается низким. Ввиду относительно невысокой солености озер не достигается равновесие с основными Na -минералами – натроном, термонатритом, мирабилитом и др., поэтому натрий, в отличие от щелочноземельных и сидерафильных элементов, накапливается в растворе.

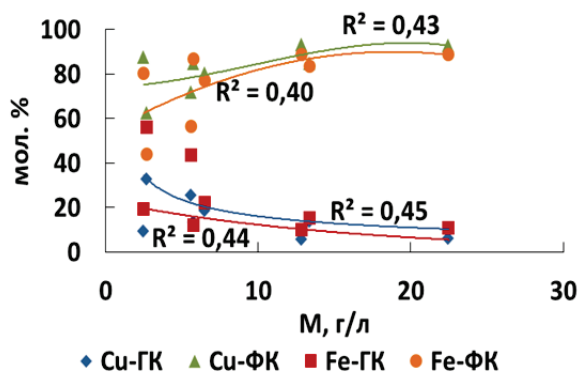


Рис. 3. Распределение основных органических форм Cu и Fe относительно минерализации и pH озерных вод

Fig. 3. Distribution of the main organic forms of Cu and Fe with respect to salinity and pH of lake waters

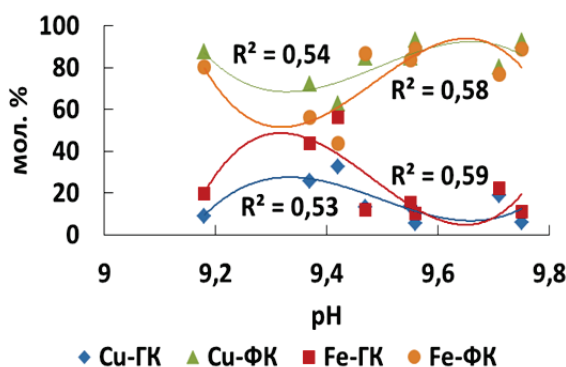


Таблица 3. Индекс насыщения (по MINTEQ) вод озер Восточного Забайкалья по отношению к минералам

Table 3. Saturation index (according to MINTEQ) of Eastern Transbaikalia lakes in relation to minerals

Минерал Mineral	Озеро/Lake								
	Цаган-Нур Tsagan-Noor	Байм-Булак Baim-Bulak	Цаган-Нор Tsagan-Nor	Зун-Торей Zun-Toray	Гонга-Нур Gonga-Noor	Хара-Торуум Khara-Torum	Харанор Kharanor	Холбоп Kholbon	Доронинское Doroninskoe
Артинит/Artinite $Mg_2(CO_3)(OH)_2 \cdot 3H_2O$	-0,02	-0,70	0,08	-0,31	16,3	12,9	11,1	1,33	-0,76
Кальцит/Calcite $CaCO_3$	1,01	1,33	0,83	1,20	1,22	1,19	0,99	0,53	1,56
Диапор/Diaspore $AlO(OH)$	0,17	0,33	0,07	0,13	2,98	1,43	0,27	0,79	0,04
Доломит/Dolomite $CaMg(CO_3)_2$	2,85	3,11	2,65	2,88	2,73	1,10	2,10	2,36	3,10
— $Fe(OH)_2$	-0,34	-2,11	-1,02	-0,80	-0,60	0,09	-0,59	0,16	-6,68
Ферригидрит/Ferrihydrite $Fe_{10}O_{14}(OH)_2$	4,56	3,84	4,07	4,13	3,94	6,30	4,74	5,13	4,91
Троилит (пирротин)/Troilite (Pyrrhotite) FeS	0,07	-0,83	-0,35	-10,6	0,10	1,29	-10,2	0,86	2,68
Гейлюссит/Gaylussite $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$	0,02	-2,56	-0,09	0,06	0,04	0,06	0,01	0,59	0,69
Гиббсит/Gibbsite $Al(OH)_3$	1,04	0,52	0,80	1,00	2,11	0,52	0,60	0,08	0,83
Гетит/Goethite $\alpha-FeO(OH)$	6,76	6,04	6,27	6,33	6,14	8,54	6,94	7,33	7,11
Гипс/Gypsum $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-2,76	-2,79	-3,10	-2,06	-4,06	-1,43	-1,75	-2,12	-3,50
Галит/Halite $NaCl$	-3,67	-5,22	-4,55	-3,71	-4,14	-2,69	-16,7	-3,01	-3,45
Галлуазит/Halloysite $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	5,18	3,28	4,63	4,97	1,77	0,64	3,30	3,02	3,97
Хунтит/Huntite $CaMg_2(CO_3)_4$	3,84	3,96	3,61	3,55	2,47	1,79	1,63	1,43	3,50
Каолинит/Kaolinite $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	3,04	1,14	2,49	2,83	3,91	1,50	1,16	0,88	1,83
Монтмориллониты/Montmorillonites	0,31	1,19	0,25	1,09	2,68	10,8	3,62	5,34	1,95
Альбит/Albite $Na(AlSi_3O_8)$	-0,50	-0,46	-0,47	-0,44	-0,38	-0,49	-0,31	0,38	0,11
Анальцим/Analcim $Na(AlSi_3O_8) \cdot H_2O$	0,33	0,002	0,51	0,14	0,18	0,18	0,35	1,79	0,22
Иллиты/Illites	1,55	1,61	1,57	1,72	2,18	3,61	2,28	2,52	1,86
Мг-хлорит/Mg-chlorite	0,68	0,61	0,34	0,75	3,58	4,00	3,04	0,34	0,40
Мусковит/Muscovite $KAl_2(Si_4O_{10})(OH)_2$	1,79	1,35	1,76	1,73	0,10	0,38	0,54	1,84	1,40
Макинавит/Mackinawite $(Fe,Ni)_9S_8$	0,72	-0,18	0,30	-9,99	0,75	1,94	-9,62	1,51	-2,03
Магнезит/Magnesite $MgCO_3$	1,24	1,17	1,23	1,08	0,62	-0,70	0,51	0,28	0,94
Мирабилит/Mirabilite $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	-3,51	-5,50	-4,68	-3,04	-7,44	-2,37	-3,81	-8,65	-3,87
Натрон/Natron $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	-3,42	-5,04	-4,43	-3,46	-4,36	-2,76	-4,75	-2,54	-2,49
Пирит/Pyrite FeS_2	-30,7	21,1	20,7	-1,34	21,1	19,3	-0,35	23,1	21,9
Пирохроит/Pyrochroite $Mn(OH)_2$	-5,33	-6,16	-5,33	-5,75	-1,30	-4,81	-5,67	-4,54	-5,39
Родохрозит/Rhodochrosite $MnCO_3$	-1,16	-1,44	-1,29	-1,62	2,11	0,09	-1,83	-0,15	-1,07
Сидерит/Siderite $FeCO_3$	1,12	-0,09	0,31	0,63	0,56	2,28	0,02	-2,68	-5,08
Стронцианит/Strontianite $SrCO_3$	0,85	1,11	0,65	1,08	0,73	0,10	0,10	1,36	1,10
Термонарит/Thermonatrite $Na_2CO_3 \cdot H_2O$	-5,35	-6,99	-6,37	-5,38	-7,69	-2,34	-6,69	-4,45	-4,41
Ватерит/Vaterite $CaCO_3$	0,44	0,77	0,26	0,64	0,95	0,63	0,42	0,91	0,99
Вивианит/Vivianite $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	2,40	-2,05	-1,04	1,04	2,79	3,09	1,71	4,26	-16,7
Витерит/Witherite $BaCO_3$	0,24	0,70	0,20	0,80	0,60	0,70	0,50	0,20	0,90

Выводы

Таким образом, из расчетов следует, что основным барьером на пути концентрирования в водах для основных катионов выступают минералы, с которыми воды находятся в равновесии и даже пересыщены ими. В среднем чуть более 9 мол. % кальция может мигрировать в виде органически связанного комплекса с ФК. На долю органического комплекса магния с ГВ приходится примерно 6 мол. %. Марганец, никель, алюминий присутствуют в основном в виде неорганических карбонат-гидрокарбонатных ассоциатов, устойчивость которых определяется основными параметрами среды. Основными формами миграции меди, железа, свинца, цинка и кобальта являются их органические комплексы с ГВ.

Как показали расчеты, количество металлов, мигрирующего в составе органического вещества,

и положение их в рядах определяются как содержанием органического вещества, так и геохимическими параметрами среды – pH и соленостью вод, а также химической природой самих металлов, которая определяется строением и координационными свойствами их атомов.

Между тем, необходимо отметить, что любые незначительные изменения значений основных параметров (Eh, температура и др.) могут привести к процессу десорбции и росту содержаний растворенных форм тяжелых металлов в водах и перераспределению основных форм их миграции. В то время как вторичное минералообразование – процесс термодинамически более устойчивый [30].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-05-00104 «Геохимия озер Восточного Забайкалья: гидрогеохимические условия формирования и их минеральные ресурсы».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаскова О.Л., Складова О.А. Влияние природных органических кислот на отношение Mg/Ca в донных осадках высокоминерализованных озер // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 6. – С. 829–840.
2. Дину М.И. Взаимодействие ионов металлов в водах с гумусовыми веществами глееподзолистых почв // Геохимия. – 2015. – № 3. – С. 276–288.
3. Дину М.И. Влияние зональных особенностей органических кислот водосборов в степных зонах Западной Сибири и европейской территории России на аккумуляцию тяжелых металлов // Естественные и технические науки. – 2016. – № 12 (102). – С. 63–64.
4. Дину М.И., Моисеенко Т.И., Кремлева Т.А. Влияние процессов комплексообразования гумусовых веществ на формы миграции металлов в природных водах зон северной тайги и лесостепи Тюменской области // Вестник Тюменского государственного университета. – 2012. – № 12. – С. 71–79.
5. Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. – М.: Наука, 2006. – 261 с.
6. Modeling the binding of fulvic acid by goethite: the speciation of adsorbed FA molecules / J.D. Filius, J.C.L. Meeussen, D.G. Lumsdon, T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2003. – V. 67. – Iss. 8. – P. 1463–1474.
7. Quantum chemical and thermodynamic calculations of fulvic and humic copper complexes in reactions of malachite and azurite formation / V.N. Fomin, D.B. Gogol, I.E. Rozhkovoy, D.L. Ponomarev // *Applied Geochemistry*. – 2017. – V. 79. – P. 9–16.
8. The role of the humic substances in the fractioning of heavy metals in Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro – Brazil / E.M. Da Fonseca, J.A. Baptista Neto, J. McAlister, B. Smith, M.A. Fernandez, F.C. Balieiro // *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. – Rio de Janeiro. – 2013. – V.85. – № 4. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0001-3765201371011>.
9. Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley J.P. The complexation of metals with humic materials in natural waters // *Estuarine and Coastal Marine Science*. – 1978. – V. 6. – № 15. – P. 387–408.
10. Schnitzer M., Khan S.U. Reactions of humic substances with metal ions and hydrous oxides // *Humic substances in the environment*. – New York: Marcel Dekker, 1972. – P. 203–251.
11. Детоксикация тяжелых металлов, полиароматических углеводородов и пестицидов гумусовыми веществами в водах и почвах / И.В. Перминова, Н.Н. Данченко, Н.Ю. Яценко, Г.Ф. Лебедева, Д.В. Ковалевский, Н.А. Куликова, О.И. Филиппова, П.С. Венедиктов, В.А. Полюнов // Вода: экология и технология: материалы Международного конгресса. – М.: МГУ, 1994. – Т. 4. – С. 1136–1143.
12. Eriksund E., Hurlen T. Humic substances and their role in the environment // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1972. – № 36. – P. 311–317.
13. Frimmel F.H., Huber L. Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases // *Environment International*. – 1996. – V. 22. – № 5. – P. 507–517.
14. Smith K.S. Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits // *Reviews in Economic Geology – The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health Issues*. – 1999. – V. 6. – P. 161–182.
15. Water chemistry in small lakes along a transect from boreal to arid ecoregions in European Russia: effects of air pollution and climate change / T.I. Moiseenko, N.A. Gashkina, B.L. Skjelkvåle, A.D. Shalabodov, V.Y. Khoroshavin // *Applied Geochemistry*. – 2013. – V. 28. – P. 69–79.
16. Скороходова А.А., Савичев О.Г. Содержание и формы миграции меди и цинка в природных водах Васюганского болота // Вестник Томского государственного университета. – 2013. – № 368. – С. 166–172.
17. The effects of humic substances on the transport of radionuclides: Recent improvements in the prediction of behaviour and the understanding of mechanisms / N.D. Bryan, L. Abrahamsen, N. Evans, P. Warwick, G. Buckau, L. Weng, W.H. Van Riemsdijk // *Applied Geochemistry*. – 2012. – V. 27. – Iss. 2. – P. 378–389.
18. Tipping E. Humic Ion-Binding Model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances // *Aquatic Geochemistry*. – 1998. – № 4. – P. 3–48.
19. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency / D.G. Kinniburgh, W.H. Van Riemsdijk, L.K. Koopal, M. Borkovec, M.F. Benedetti, M.J. Avena // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1999. – № 151. – P. 147–166.
20. ПНД Ф 14.1:2.4.137–98 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации магния, кальция и стронция в питьевых, природных, сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии. – М.: ФЦАО, 2017. – 16 с.

21. ПНД Ф 14.1:2.4.138–98 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций калия, лития, натрия и стронция в пробах питьевых, природных и сточных вод методом пламенно-эмиссионной спектрометрии. – М.: ФЦАО, 2017. – 18 с.
22. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. – М.: Протектор, 2010. – 1008 с.
23. ПНД Ф 14.1:2.3.96–97 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и сточных вод аргентометрическим методом. – М.: ФЦАО, 2016. – 20 с.
24. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 542 с.
25. ГОСТ Р 56219–2014 Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. – М.: Стандартинформ, 2015. – 32 с.
26. Валяшко М.Г. Классификационные признаки соляных озер // Труды Всесоюзного Научно-исследовательского института галургии. – 1952. – Вып. 23. – С. 13–19.
27. Формы нахождения металлов в природных водах в зависимости от их химического состава / Т.И. Моисеенко, М.И. Дину, Н.А. Гашкина, Т.А. Кремлева // Водные ресурсы. – 2013. – Т. 40. – № 4. – С. 375–385.
28. Борзенко С.В. Геохимия и формирование содовых вод озера Доронинское (Восточное Забайкалье): дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Чита, 2012. – 151 с.
29. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции: Аналит. обзор. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2009. – 155 с. (сер. Экология, вып. 90).
30. Геохимия и формирование состава соленых озер Западной Монголии / С.Л. Шварцев, М.Н. Колпакова, В.П. Исупов, А.Г. Владимиров, С. Ариунбилэг // Геохимия. – 2014. – № 5. – С. 432–449.

Поступила 21.05.2018 г.

Информация об авторах

Борзенко С.В., доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН.

Фёдоров И.А., младший научный сотрудник лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН.

UDC 544.344.9:553.251.2

BASIC FORMS OF METALS MIGRATION IN THE PRESENCE OF HUMIC SUBSTANCES IN SODA LAKES OF EASTERN TRANSBAIKALIA

Svetlana V. Borzenko¹,

svb_64@mail.ru

Igor A. Fedorov¹,

fedorowia@gmail.com

¹ Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS,
16a, Nedorezov Street, Chita, 672014, Russia.

Relevance of the research is caused by insufficient information on metals behavior in the presence of humic substances as a factor reducing their toxicity and bioavailability in saline lakes of Eastern Transbaikalia.

The aim of the research is to identify basic forms of some metals migration in the presence of fulvic and humic acids in soda lakes of Eastern Transbaikalia using thermodynamic calculations.

Objects: humic substances, metal ions, soda lakes of Eastern Transbaikalia.

Methods: chemical analysis of soda lakes water samples: titrimetry, potentiometry, photocolormetry, atomic absorption spectrometry, flame emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry; thermodynamic modeling using the MINTEQ software package (Generic NICA-Donnan).

Results. The paper introduces the chemical research results of natural water samples composition taken from soda lakes of Eastern Transbaikalia. The authors have carried out thermodynamic calculations using the MINTEQ software package, taking into account the presence of humic and fulvic acids in lake waters and determined the basic forms of some metals available. The paper demonstrates the dependence of organically and inorganically bound metal complexes formation on mineralization and pH, metals sorption selectivity by humic substances and authigenic minerals formation in soda lakes and introduces the lake waters saturation indices with respect to these minerals. It was determined that those minerals, which lake water is in equilibrium with and even supersaturated by them, are the main barrier against basic cations concentration in lakes considered. The number of metals bound to complexes and their positions in the rows are determined by the level of organic matter, their properties, together with basic geochemical parameters of the environment.

Key words:

Humic substances, humic acids, fulvic acids, soda lakes, metal ions, complexation, sorption, authigenic minerals, thermodynamic modeling.

The study reported was funded by RFBR under research project no. 18–05–00104 «Geochemistry of Eastern Transbaikalia lakes: hydrogeochemical conditions of formation and their mineral resources».

REFERENCES

1. Gaskova O.L., Sklyarova O.A. Influence of natural organic acids on the Mg/Ca ratio in the bottom sediments of highly mineralized lakes. *Russian Geology and Geophysics*, 2013, vol. 54, no. 6, pp. 637–645. In Rus.
2. Dinu M.I. Interaction between metal ions in waters with humic acids in gley-podzolic soils. *Geochemistry International*, 2015, vol. 53, no. 3, pp. 265–276.
3. Dinu M.I. The effect of zonal peculiarities of organic acids of water catchment area in steppe zones of Western Siberia and European territory of Russia on heavy metals accumulation. *Natural and technical sciences*, 2016, no.12 (102), pp. 63–64. In Rus.
4. Dinu M.I., Moiseyenko T.I., Kremleva T.A. Effect of humic substance complex formation on metal migration forms in the natural waters of the northern taiga and forest-steppe zones in the Tyumen region. *Tyumen State University Herald*, 2012, no. 12, pp. 63–70.
5. Moiseenko T.I., Kudryavtseva L.P., Gashkina N.A. *Rasseyannyye elementy v poverkhnostnykh vodakh sush: Tekhnofilnost, bioakkumulyatsiya i ekotoksikologiya* [The scattered elements in surface waters of the land: Technophilicity, bioaccumulation and ecotoxicology]. Moscow, Nauka Publ., 2006. 261 p.
6. Filius J.D., Meeussen J.C.L., Lumsdon D.G., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. Modeling the binding of fulvic acid by goethite: the speciation of adsorbed FA molecules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, vol. 67, no. 8, pp. 1463–1474.
7. Fomin V.N., Gogol D.B., Rozhkovoy I.E., Ponomarev D.L. Quantum chemical and thermodynamic calculations of fulvic and humic copper complexes in reactions of malachite and azurite formation. *Applied Geochemistry*, 2017, vol. 79, pp. 9–16.
8. Fonseca E.M. Da, Baptista Neto J.A., McAlister J., Smith B., Fernandez M.A., Balieiro F.C. The Role of the Humic Substances in the Fractioning of Heavy Metals in Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro – Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. Rio de Janeiro, 2013, vol. 85, no. 4. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0001-3765201371011>
9. Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley J.P. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 1978, vol. 6, no. 15, pp. 387–408.
10. Schnitzer M., Khan S.U. Reactions of humic substances with metal ions and hydrous oxides. *Humic substances in the environment*. New York, Marcel Dekker Publ., 1972. pp. 203–251.
11. Perminova I.V., Danchenko N.N., Yashchenko N.Yu., Lebedeva G.F., Kovalevskiy D.V., Kulikova N.A., Filippova O.I., Venediktov P.S., Polynov V.A. *Detoksikatsiya tyazhelykh metallov, poliaromaticeskikh uglevodorodov i pestitsidov gumusovymi veshchestvami v vodakh i pochvakh* [Detoxication of heavy metals, polyaromatic hydrocarbons and pesticides with humic substances in waters and soils]. *Voda: ekologiya i tekhnologiya. Materialy Mezhdunarodnogo kongressa* [Water: Ecology and Technology: Materials of the International Congress]. Moscow, MGU Publ., 1994. Vol. 4, pp. 1136–1143.

12. Eriksund E., Hurlen T. Humic substances and their role in the environment. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1972, no. 36, pp. 311–317.
13. Frimmel F.H., Huber L. Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases. *Environment International*, 1996, vol. 22, no. 5, pp. 507–517.
14. Smith K.S. Metal sorption on mineral surfaces: An overview with examples relating to mineral deposits. *Reviews in Economic Geology. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques, and Health Issues*, 1999, vol. 6, pp. 161–182.
15. Moiseenko T.I., Gashkina N.A., Skjelkvåle B.L., Shalabodov A.D., Khoroshavin V.Y. Water chemistry in small lakes along a transect from boreal to arid ecoregions in European Russia: effects of air pollution and climate change. *Applied Geochemistry*, 2013, vol. 28, pp. 69–79.
16. Skorokhodova A.A., Savichev O.G. Content and forms of copper and zinc migration in natural waters of Vasyugan Swamp. *Tomsk State University Herald*, 2013, no. 368, pp. 166–172. In Rus.
17. Bryan N.D., Abrahamsen L., Evans N., Warwick P., Buckau G., Weng L., Van Riemsdijk W.H. The effects of humic substances on the transport of radionuclides: Recent improvements in the prediction of behaviour and the understanding of mechanisms. *Applied Geochemistry*, 2012, vol. 27, no. 2, pp. 378–389.
18. Tipping E. Humic Ion-Binding Model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry*, 1998, no. 4, pp. 3–48.
19. Kinniburgh D.G., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K., Borkovec M., Benedetti M.F., Avena M.J. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, no. 151, pp. 147–166.
20. PND F 14.1:2.4.137–98 *Kolichestvenny khimicheskiy analiz vod. Metodika izmereniy massovoy kontsentratsii magniya, kaltsiya i strontsiya v pitevykh, prirodnykh, stochnykh vodakh metodom atomno-absorbtsionnoy spektrometrii* [Federative Environmental Regulatory Document 14.1:2.4.137–98. Quantitative chemical analysis of waters. Method for measuring the mass concentration of magnesium, calcium and strontium in drinking, natural, waste water by atomic absorption spectrometry]. Moscow, FCAO Publ., 2017. 16 p.
21. PND F 14.1:2.4.138–98 *Kolichestvenny khimicheskiy analiz vod. Metodika izmereniy massovykh kontsentratsiy kaliya, litiya, natriya i strontsiya v probakh pitevykh, prirodnykh i stochnykh vod metodom plamenno-emissionnoy spektrometrii* [Federative Environmental Regulatory Document 14.1:2.4.138–98. Quantitative chemical analysis of waters. Method for measuring the mass concentration of potassium, lithium, sodium and strontium in drinking, natural and waste water samples by flame-emission spectrometry]. Moscow, FCAO Publ., 2017. 18 p.
22. Fomin G.S. *Voda. Kontrol khimicheskoy, bakterialnoy i radiatsionnoy bezopasnosti po mezhdunarodnym standartam* [Water. Control of chemical, bacterial and radiation safety according to international standards]. Moscow, Protektor Publ., 2010. 1008 p.
23. PND F 14.1:2.3.96–97 *Kolichestvenny khimicheskiy analiz vod. Metodika izmereniy massovykh kontsentratsiy khloridov v probakh prirodnykh i stochnykh vod argentometricheskim metodom* [Federative Environmental Regulatory Document 14.1:2.3.96–97. Quantitative chemical analysis of waters. The method for measuring the mass concentration of chlorides in natural and waste water samples by argentometric method]. Moscow, FCAO Publ., 2016. 20 p.
24. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu poverkhnostnykh vod sushi* [Manual for chemical analysis of surface waters of the land]. Ed. by A.D. Semenov. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1977. 542 p.
25. GOST R 56219–2014. *Voda. Opredelenie sodержaniya 62 elementov metodom mass-spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoy* [National Standard of the Russian Federation 56219–2014. Water. Determination of 62 elements by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method]. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 32 p.
26. Valyashko M.G. Classification signs of salt lakes. *Proceedings of All-Union Scientific Research Institute of Geology*, 1952, no. 23, pp. 13–19. In Rus.
27. Moiseenko T.I., Dinu M.I., Gashkina N.A., Kremleva T.A. Occurrence forms of metals in natural waters depending on water chemistry. *Water Resources*, 2013, vol. 40, no. 4, pp. 407–416.
28. Borzenko S.V. *Geokhimiya i formirovanie sodovykh vod ozera Doroninskoe (Vostochnoe Zabaykalye)*. Diss. Kand. nauk [Geochemistry and formation of soda waters of the Doroninskoe Lake (Eastern Transbaikalia) Cand. Diss.]. Chita, 2012. 151 p.
29. Putilina V.S., Galitskaya I.V., Yuganova T.I. *Adsorbtsiya tyazhelykh metallov pochvami i gornymi porodami. Kharakteristiki sorbenta, usloviya, parametry i mekhanizmy adsorbtsii: Analiticheskiy obzor* [Adsorption of heavy metals by soils and rocks. Characteristics of the sorbent, conditions, parameters and mechanisms of adsorption: Analytical review]. Novosibirsk, GPNTB SO RAN Publ., 2009. 155 p. (ser. Ecology, Iss. 90).
30. Shvartsev S.L., Kolpakova M.N., Isupov V.P., Vladimirov A.G., Ariumbileg S. Geochemistry and chemical evolution of saline lakes of Western Mongolia. *Geochemistry International*, 2014, vol. 52, no. 5, pp. 388–403.

Received: 21 May 2018.

Information about the authors

Svetlana V. Borzenko, Dr. Sc., senior researcher, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS.

Igor A. Fedorov, junior researcher, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS.

УДК 550.93:552.3

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ВОЗРАСТ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД ВЕРХНЕАМГИНСКОГО МАССИВА (АЛДАНСКИЙ ЩИТ, ЮЖНАЯ ЯКУТИЯ)

Пономарчук Антон Викторович¹,
antponomar@gmail.com

Прокопьев Илья Романович^{2,1},
prokop@igm.nsc.ru

Дорошкевич Анна Геннадьевна¹,
anna-dor@yandex.ru

Егитова Ирина Валерьевна^{2,1},
egitiv@mail.ru

Кравченко Александр Александрович^{3,4},
freshrock@yandex.ru

Иванов Алексей Иванович⁴,
Leps_2002@mail.ru

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Коптюга, 3.

² Новосибирский государственный университет,
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

³ Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,
Россия, 677000, г. Якутск, ул. Белинского, 58.

⁴ Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН,
Россия, 677098, г. Якутск, пр. Ленина, 39.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью расширения ресурсной базы полезных ископаемых, в том числе и золота. Крупные ареалы щелочного магматизма, такие как Алдано-Становой щит, представляют особый интерес, так как часто со щелочными породами ассоциируют золоторудные месторождения, в том числе крупные и гигантские. Верхнеамгинский массив расположен в Верхнеамгинском рудном районе Алдано-Станового щита, который, в свою очередь, входит в состав Чаро-Алданской металогенетической зоны, протянувшейся более чем на 700 км с запада на восток. Характерной особенностью Верхнеамгинского рудного района является его приуроченность к Амгинской субмеридиональной структурной зоне тектонического меланжа, отделяющей Центрально-Алданский составной террейн с востока от расположенных к западу и югу от нее соответственно Западно-Алданского и Тындинского составных террейнов.

Цели: определить основные типы магматических пород Верхнеамгинского массива, изучить особенности строения и состава и выяснить время внедрения различных фаз массива; сравнить полученные результаты с имеющимися геохронологическими данными по мезозойскому магматизму Алданского щита.

Методы исследования: петрографические исследования и $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирование методом ступенчатого прогрева по монофракциям флогопитов.

Результаты. В результате петрографических исследований показано, что основные фазы мезозойского щелочного магматизма в пределах Верхнеамгинского массива представлены лейкократовыми сиенитами и дайками мезократовых лампрофиров (минетт). Результаты $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирования показали, что образование массива происходило в несколько этапов: (1) $129,1 \pm 2,5$ млн лет внедрение сиенитов; (2) $117,7 \pm 3,4$ млн лет внедрение даек лампрофиров. Мезозойский магматизм, проявленный в Верхнеамгинском районе показывает сходные возрастные рубежи с магматическими процессами, проявленными на Алданском щите в мезозойскую эпоху.

Ключевые слова:

Алдано-Становой щит, Алданский щит, Верхнеамгинский массив, Верхнеамгинский рудный район, петрография, мезозой, щелочные породы, Ar/Ar датирование.

Введение

Мезозойская тектономагматическая активизация Алдано-Станового щита, обусловленная взаимодействием его с соседними подвижными структурами Монголо-Охотского и Верхояно-Чукотского складчатых областей, сформировала обширный ареал распространения щелочных изверженных

пород, отличающихся исключительным многообразием состава, форм проявления и условий залегания. Специфической особенностью мезозойского магматизма на Алданском щите является его калиевый уклон, однако отмечаются породы калий-натриевого ряда. Пространственно мезозойский магматизм проявился в ряде локальных районов в

пределах Алдано-Становой субмеридиональной структуры. Именно с мезозойскими щелочными комплексами пород в пределах выделенных районов на Алданском щите связывают образование промышленных рудных объектов и крупных месторождений золота, урана, молибдена и платиноидов [1–5 и др.].

Современные геодинамические данные показывают, что формирование мезозойского магматизма в пределах Северо-Азиатского кратона связано с влиянием подлитосферного «горячего поля мантии» в виде интенсивного рифтогенеза и внутриплитной плутоно-вулканической деятельности, которые сопряжены с формированием эпиконтинентальных прогибов, впадин и грабенов [6, 7]. Причиной проявления мезозойской активности на Алдано-Становом щите считается дегидратация субдуцирующей под континент океанической плиты и последующий апвеллинг астеносферного вещества, которые привели к деформациям в литосфере и проявлению многоэтапного плюмового магматизма, отвечающего за перенос полезных рудных компонентов и формирование крупных рудных месторождений [8, 9]. Также есть исследования, в которых предполагается существование мантийного плюма и Центрально-Алданский район является его центром [10].

В пределах Алданской структуры Алдано-Санового щита принято выделять Чара-Алданскую металлогеническую зону, состоящую из нескольких локальных рудных районов, в которых сосредоточены древние протерозойские россыпные и мезозойские коренные золотоносные объекты (с запада на восток): Верхнетокинский рудный район, Верхнеамгинский, Центрально-Алданский, Нимыро-Эвотинский, Тыркандинский, Ломамский, Кет-Капский и др. [2, 3, 11 и др.]. Наиболее изученным в плане петрологии и рудоносности щелочных мезозойских комплексов является Центрально-Алданский рудный район, щелочные комплексы которого представлены породами монцонит-сиенитовой, лейцитит-щелочно-сиенитовой, щелочно-базитовой, гранит-гранодиоритовой формаций [3–5, 12]. Исследуемый Верхнеамгинский золотоносный район изучен крайне слабо ввиду труднодоступности территории. До последнего времени здесь отмечались только россыпные золотоносные объекты. В 2012–2013 гг. при проведении опережающих геолого-геофизических и геохимических работ геологами ГУГПП РС (Я) «Якутскгеология» в Верхнеамгинском рудном районе были выявлены линейные и площадные геохимические аномалии золота, приуроченные к проявлениям мезозойского сиенитового магматизма в зоне градиента верхнеамгинского гравитационного минимума [13]. Заверенные аномалии установили зоны сульфидизированных пород с промышленным содержанием золота. Сиениты, к которым приурочена рудная минерализация, относятся к щелочноземельной серии и являются высококальциевыми породами, также отмечается развитие лам-

проитов. Сиениты образуют штоки, силы, лакколиты, а для лампрофиров характерно залегание в виде даек, силлов и эксплозивных брекчий. По имеющимся литературным данным возраст сиенитов Верхнеамгинского массива составляет 140 ± 7 млн лет (Rb-Sr метод, [14]). Однако, учитывая, что эта датировка получена построением изохроны по различным валовым пробам как магматических, так и метасоматических пород исследуемой площади, рассматривать ее можно только в качестве оценочных данных.

В данной работе приведены результаты петрографического изучения основных разновидностей щелочных магматических пород Верхнеамгинского массива, а также первые данные Ar/r датирования сиенитов и лампрофиров. Фактический материал для исследований предоставлен геологами ГУГПП РС (Я) «Якутскгеология» и представляет собой керн скважин, а также образцы штучных проб, отобранных при современных горно-геологических работах на территории Верхнеамгинской рудной площади (рудный участок Хатырхай).

Геологическое строение района

Верхнеамгинский щелочной массив расположен на территории одноименного золотоносного района Алданского щита в Южной Якутии (рис. 1). Географически территория Верхнеамгинской рудной площади находится в 120 км к западу от г. Алдана, в северо-западной части Алданского нагорья, в верхнем течении бассейна р. Амга (приток р. Алдан). Территория исследуемого района по современным тектоническим данным входит в состав Амгинской субмеридиональной структурной зоны тектонического меланжа, отделяющей Центрально-Алданский составной террейн с востока от расположенных к западу и югу от нее соответственно Западно-Алданского и Тындинского составных террейнов [15]. В строении Амгинской зоны участвуют архейские комплексы амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций метаморфизма, раннепротерозойские ортогнейсовые и парагнейсовые толщи субгранулитовой – гранулитовой фации, а также фрагменты архейских и раннепротерозойских зеленокаменных поясов и дифференцированные плутоны ультраосновных и основных пород.

Структурная позиция Верхнеамгинского золотоносного района характеризуется многоярусным строением, определяющим три главных типа геоструктур региона: нижнедокембрийский фундамент, венд-нижнекембрийский осадочный чехол и мезозойские участки активизации (рис. 1). Архейские структуры фундамента с несогласием перекрыты венд-нижнекембрийским платформенным чехлом морских глинисто-карбонатных осадков. На отдельных участках в северной части района, на вершинах водоразделов сохранились небольшие мощности мезозойских терригенных отложений юрской (юхтинская свита) и кайнозойской систем.

Основной объем магматических образований связан с платформенным этапом мезозойской тек-

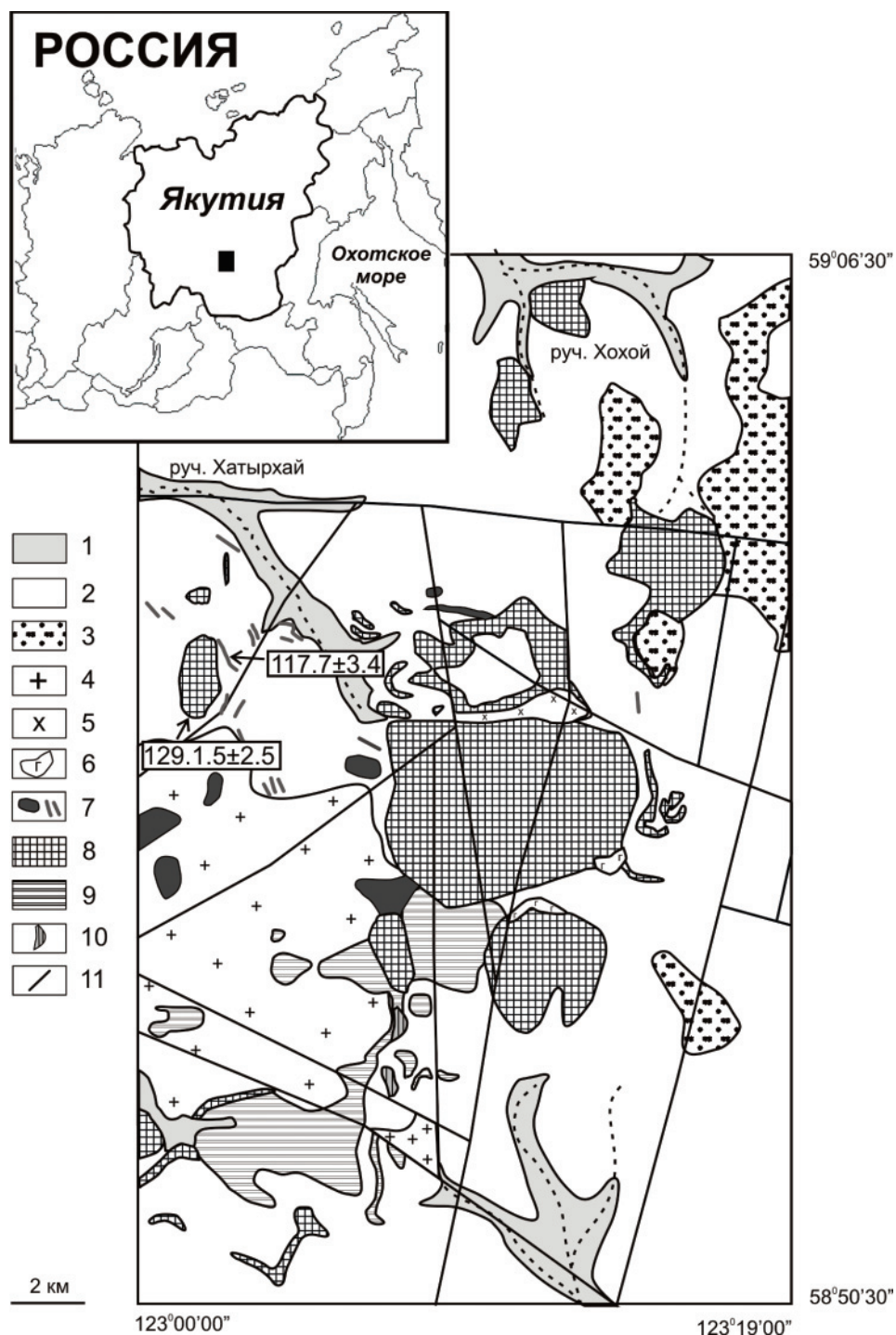


Рис. 1. Геологическая схема Верхнеамгинского массива (данные [11], с дополнениями авторов): 1 – Четвертичные отложения: современные аллювиальные отложения, пески, галечники, валунники; 2 – Юрские отложения: песчаники, гравелиты, конгломераты; 3 – Венд-кембрийские отложения: известняки, доломиты, мергели; 4 – Архейские образования: граниты; 5 – Биотитовые и биотит-амфиболовые гнейсы, гранито-гнейсы, кварциты. Раннемеловые интрузии: 6 – штоки эгириновых гранитов; 7 – дайки и силлы лампрофиров; 8 – штоки, лакколиты, силлы биотит-пироксеновых, амфибол-пироксеновых и амфиболовых сиенитов и сиенит-порфиров; 9 – лакколиты и штоки монзонитов; 10 – дайки и штоки щелочно-основных и ультраосновных пород: шонкиниты, пироксениты и сиенит-порфиры; 11 – разломы

Fig. 1. Geological outline of Verkhneamginskii massif ([11], complemented by authors): 1 – Quaternary deposits: modern alluvial deposits, sands, pebbles, boulders; 2 – Jurassic deposits: sandstones, gravel, conglomerates; 3 – Wend-Cambrian deposits: limestones, dolomites, marls; 4 – Archean Formations: granites; 5 – Biotite and biotite-amphibole gneisses, granite-gneisses, quartzites. Early Cretaceous intrusions: 6 – stems of aegirine granites; 7 – dykes and sills of lamprophyres; 8 – stocks, laccoliths, sills of biotite-pyroxene, amphibole-pyroxene and amphibole syenites and syenite-porphyrries; 9 – laccoliths and stocks of monzonites; dikes and stocks of alkaline-basic and ultrabasic rocks: shonkinites, pyroxenites and syenite-porphyrries; 11 – fractures

тоно-магматической активности. Мезозойские изверженные породы на современном эрозионном срезе представлены крупным телом и множеством штоков сиенитов, а также примыкающими к нему с юга штоками монзонитов. Встречаются отдельные тела щелочных гранитов. Дайковый комплекс представлен силами и дайками лампрофиров. Дайки лампрофиров имеют преимущественно северо-западное и северо-восточное направление, соответствующее преобладающим направлениям тектонических разломов. Со щелочными интрузиями связаны зоны сульфидизации, окварцевания и скарирования, сопровождаемые золоторудной минерализацией [13].

Тектоническая характеристика региона определяется разломами субмеридионально-северо-восточного простираия, входящими в систему Амгинского глубинного разлома (структурного шва) [15]. Разломы северо-восточного и северо-западного простираия формируют диагональные разрывные структуры, наложенные на зону Амгинского глубинного разлома, или органически входят в его структуру, наследуя его тектонику. Заложенные в докембрийское время разломы этой системы неоднократно подновлялись, особенно активно в мезозое, когда была сформирована блоковая структура района, интенсивно проявлен магматизм и связанная с ним гидротермальная деятельность.

Методы исследования

Петрографическое изучение щелочных пород Верхнеамгинского массива проводилось с использованием оптического микроскопа Olympus BX51 с фотокамерой Infinity 2.

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирование проведено по мономинеральным фракциям пород – флогопитов из сиенитов и даек лампрофиров. Облучение проб было проведено в кадмированном канале научного реактора ВВР-К типа в Научно-исследовательском институте ядерной физики (г. Томск). Градиент нейтронного потока за период облучения не превышал 0,5 % в размере образца. В качестве монитора используется стандартный К/Аг образец мусковит МСА-11 (ОСО № 129-88), подготовленный Всесоюзным научно-исследовательским институтом минерального сырья Министерства геологии СССР (ВИМС) в 1988 г. Для его калибровки в качестве $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ монитора использовались международные стандартные образцы мусковит Beqn 4m и биотит LP-6 [16]. По результатам калибровки в качестве возраста мусковита МСА-11 было принято среднее, которое составило $311,0 \pm 1,5$ млн лет [17]. Значение полной постоянной распада ^{40}K , в соответствии с [18], принялось равным $5,543 \cdot 10^{-10}$ год $^{-1}$.

Холостой опыт по определению ^{40}Ar (10 мин при 1200 °С) не превышал $5 \cdot 10^{-10}$ нс·м 3 . Очистку аргона производили с помощью Ti- и ZrAl-SAES-геттеров. Дополнительная очистка осуществлялась с помощью кварцевого аппендикса, погруженного в жидкий азот. Изотопный состав аргона измерялся

на масс-спектрометре Noble gas 5400 фирмы «Микромасс» (Англия). Для коррекции изотопов ^{36}Ar , ^{37}Ar , ^{40}Ar , полученных при облучении Са, К, использовали следующие коэффициенты:

$$(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})\text{Ca}=0,000891 \pm 0,000005,$$

$$(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})\text{Ca}=0,000446 \pm 0,000006,$$

$$(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})\text{K}=0,089 \pm 0,001.$$

Особое внимание уделялось контролю фактора изотопной дискриминации с помощью измерения порции очищенного атмосферного аргона. Среднее значение отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ на период измерений составило $295,5 \pm 0,5$. Нагревание образца происходило в кварцевом реакторе, помещенном в резистивную печь. Датирование производилось методом ступенчатого прогрева. Контроль температуры осуществлялся посредством хромель-алюмелевой термопары. Точность регулировки температуры составляла ± 1 °С.

Исследования проведены в лаборатории аналитической геохимии № 775 Института геологии и минералогии СО РАН (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск).

Петрография щелочных пород

Петрографические исследования проведены для основных разновидностей щелочных пород Верхнеамгинского массива – сиенитов и даек лампрофиров, для которых были получены Ar-Ar геохронологические данные.

Сиениты – лейкократовые породы порфировидной структуры, структура основной массы скрытокристаллическая; текстура массивная (рис. 2). Вкрапленники представлены флогопитом, калиевым полевым шпатом, амфиболом и плагиоклазом; минералы основной массы – флогопит и полевые шпаты. Второстепенными и акцессорными (~5–7 %) являются: апатит, титанит, кальцит, рудный минерал (магнетит), эпидот и хлорит.

Вкрапленники биотита (~10 %) образуют удлиненные пластинчатые кристаллы размером 1–2 мм. Амфибол (~5 %) представлен идиоморфными призматическими зернами размером 1–1,5 мм. Местами амфибол замещается хлоритом. Вкрапленники полевых шпатов (~10 %) образуют идиоморфные призматические кристаллы размером 0,5–1 мм. По зернам плагиоклаза развивается карбонат, редко эпидот. Идиоморфные зерна апатита и титанита слабо удлиненные, апатит коротко призматический, размеры зерен минералов 0,05–0,25 мм.

В породе иногда отмечаются округлые вкрапленники (ксенолиты, 1–2 см) породы основного состава (?), сложенные практически мономинеральным амфиболом (роговая обманка), с редкой вкрапленностью плагиоклаза и апатита.

Дайки лампрофиров представляют собой тонкозернистую породу темно-серого цвета с порфировыми вкрапленниками флогопита, клинопироксена и реже оливина (рис. 2). Порода в шлифах полнокристаллическая; структура породы порфиро-

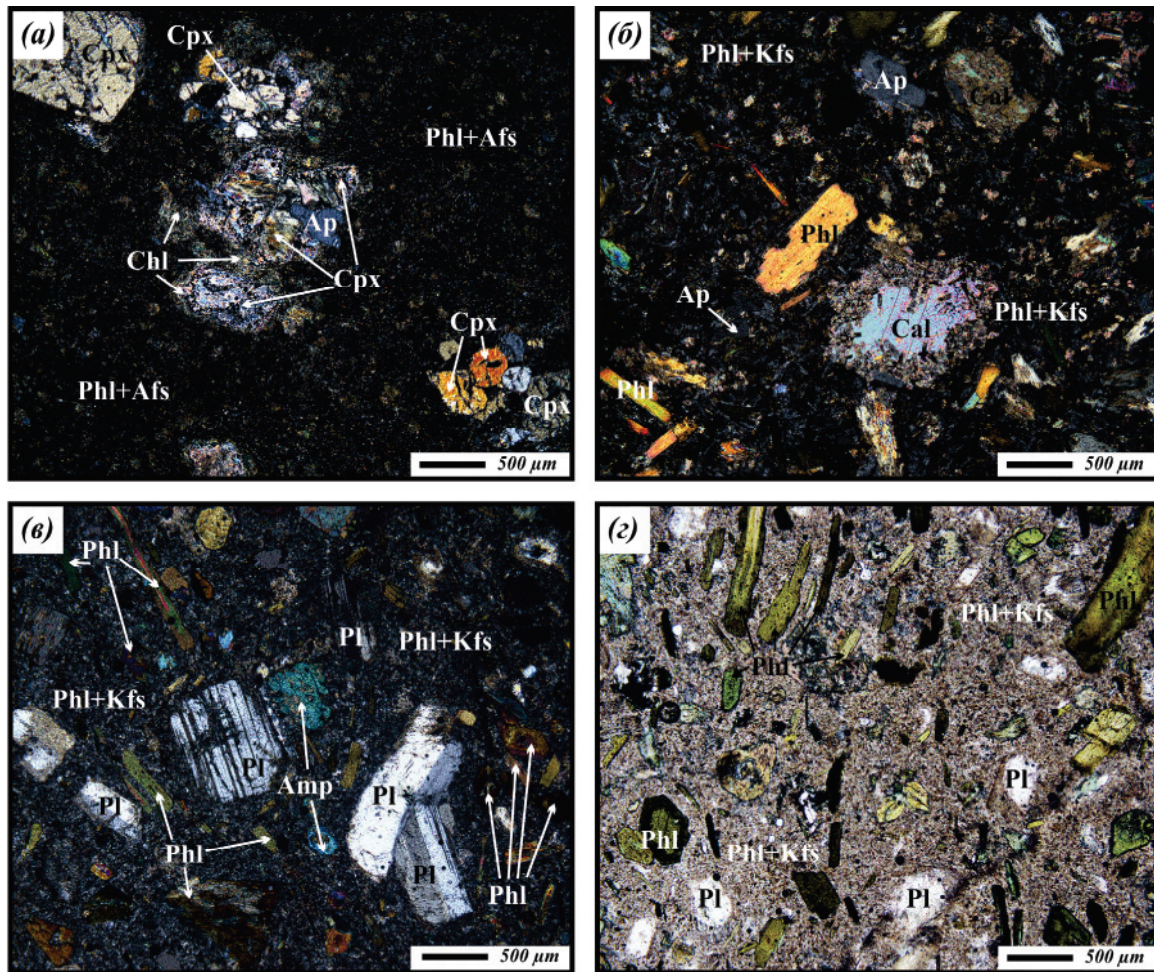


Рис. 2. Фотографии шлифов в скрещенных николях из пород: а, б) даек лампрофиров, образцы 5105 и 13070 соответственно; в, г) щелочных сиенитов, образец 16081. Сокращения минералов по [19]

Fig. 2. Photos of polished sections in crossed nicols of rocks of: а, б) dikes of lamprophyres, samples 5105 and 13070 consequently; в, г) alkaline syenites, sample 16081. Mineral reductions according to [19]

видная, структура основной массы офитовая; текстура массивная. Минералы основной массы представлены полевым шпатом и флогопитом. Вторичные минералы (3–15 %): хлорит, серпентин, амфибол, карбонат, эпидот. Акцессорные минералы – апатит, титанит. Индекс темнотенности породы меняется от лейко- до мезократового.

Вкрапленники биотита (~10 %) образуют удлиненные пластинчатые кристаллы размером 1–5 мм. Клинопироксен (~3–5 %) представлен идиоморфными призматическими зернами размером в среднем 1–2 мм. Редкие вкрапленники идиоморфных зерен оливина (~1 %) размером 0,02–1 мм содержат микровключения зерен апатита. Оливин и клинопироксен замещаются хлоритом и серпентином. По краю зерен оливина отмечается цепочка зерен рудного минерала (магнетита).

Основная масса породы сложена полевыми шпатами (калиевый полевой шпат и плагиоклаз) и хаотично расположенными иголками и лейстами флогопита. Магнетит, титанит, удлиненно-призматические кристаллы апатита равномерно ра-

спределены по породе. Зерна кальцита обрастают каймой, сложенной чешуйками флогопита. Карбонат находится также в виде скрытозернистого агрегата, равномерно распределённого по породе, образует изоморфные округлые скопления, замещает клинопироксен.

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирование

По результатам $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ геохронологических исследований получен возрастной спектр флогопита из даек лампрофиров (Обр. 13070). Он состоит из семи ступеней (рис. 3). Четыре последние ступени объединяются в возрастное плато. Объем выделенного в рамках возрастного плато ^{39}Ar достигает 90 %. Средневзвешенный возраст образования минерала по возрастному плато составляет $117,7 \pm 3,4$ млн лет (таблица).

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ спектр флогопита из сиенита (Обр. 16081) состоит из шести ступеней (рис. 3). Четыре последние ступени удовлетворяют критерию возрастного плато и определяют средневзвешенный возраст исследуемого образца величиной

$129,1 \pm 2,5$ млн лет (таблица). Количество выделенного ^{39}Ar в рамках возрастного плато соответствует 95 % от общего объема ^{39}Ar , выделившегося из образца в ходе эксперимента.

Таблица. Результаты Ar/Ar датирования пород Верхнеамгинского массива. Ошибки указаны с интервалом $\pm 2\sigma$

Table. Ar/Ar dating results of Verkhneamginskii massif rock. Error interval is $\pm 2\sigma$

T, °C	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	+	$^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	+	$^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	+	$^{36}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	+	Выделенный Cumulative ^{39}Ar , %	Возраст (млн лет) Age (Ma)	+
13070 флогопит (лампрофир) ($J=0,004577 \pm 0,000055$, интегральный возраст $113,5 \pm 3,8$ млн лет)											
13070 phlogopite (lamprophyre) (integral age $113,5 \pm 3,8$ Ma)											
500	99,1	7,3	0,20	0,08	3,9	1,3	0,27	0,08	0,8	144,1	167,2
625	50,7	0,4	0,06	0,03	1,6	0,4	0,149	0,008	2,7	55,4	18,9
750	27,6	0,2	0,03	0,01	0,8	0,2	0,079	0,008	9,3	35,6	19,7
870	21,70	0,06	0,022	0,004	0,33	0,07	0,024	0,003	25,2	116,4	5,9
970	20,92	0,04	0,024	0,002	0,04	0,02	0,022	0,002	41,9	114,3	4,6
1070	19,90	0,08	0,007	0,006	0,2	0,1	0,017	0,004	60,7	118,1	8,5
1170	18,19	0,05	0,023	0,002	0,04	0,04	0,009	0,003	100,0	124,8	6,0
16081 флогопит (сиенит) ($J=0,004526 \pm 0,000054$, интегральный возраст $127,9 \pm 2,5$ млн лет)											
16081 phlogopite (syenite) (integral age $127,9 \pm 2,5$ Ma)											
550	288,0	22,7	0,14	0,08	0,3	0,2	0,77	0,10	0,4	435,0	152,7
700	35,8	0,2	0,043	0,006	0,14	0,02	0,092	0,006	6,5	69,9	13,1
900	20,80	0,03	0,0202	0,0004	0,010	0,003	0,017	0,001	35,4	124,8	3,0
990	22,86	0,04	0,0212	0,0007	0,008	0,001	0,021	0,002	55,1	130,6	4,4
1080	23,35	0,05	0,0192	0,0009	0,046	0,004	0,019	0,002	74,5	138,9	4,9
1180	21,11	0,04	0,021	0,001	0,015	0,004	0,016	0,002	100,0	129,6	3,9

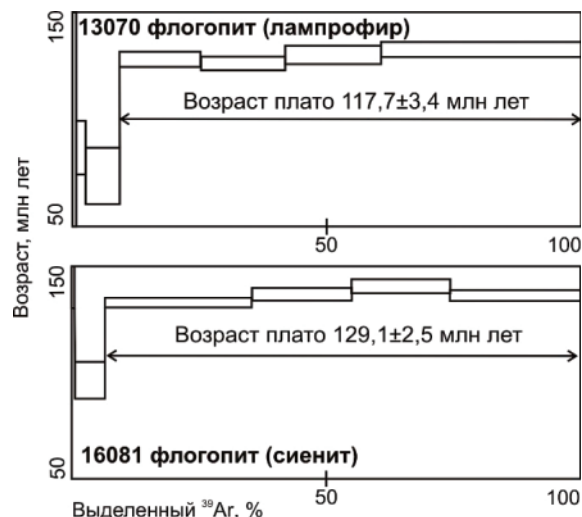


Рис. 3. Результаты $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирования мономинеральных фракций флогопита из даек лампрофиров (Обр. 13070) и флогопита из сиенитов (Обр. 16081). Ошибка указана с интервалом $\pm 2\sigma$

Fig. 3. Results of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of monomineralic phlogopites fractions from lamprophyre dike (13070) and from syenites (16081). Error interval is $\pm 2\sigma$

Обсуждение результатов

По результатам $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирования было определено время кристаллизации сиенитов и даек лампрофиров Верхнеамгинского щелочного

массива; оно составило $129,1 \pm 2,5$ и $117,7 \pm 3,4$ млн лет, соответственно. Таким образом, отчетливо выделяется две стадии магматического этапа формирования щелочных пород мезозойского возраста в пределах Верхнеамгинской рудной площади, при этом временной интервал между стадиями составляет около 10 млн лет.

Полученные возрастные характеристики согласуются с магматическими процессами, проявленными на Алданском щите в мезозойскую эпоху. Так, например, на крайнем северо-западе Алданского щита расположен Мурунский мезозойский щелочной комплекс, состоящий из Большемурунского и Долгадинского щелочно-сиенитового интрузивов и Маломурунского массива. Результаты Ar/Ar датирования полевого шпата и тинаксита Маломурунского массива составляют $134,1 \pm 2,9$ и $133,0 \pm 3,0$ млн лет, соответственно [20]. Этот возраст совпадает с формированием чароитового месторождения и метасоматического ареала Мурунского массива.

В Центральном-Алданском районе на основании геологических и геохронологических данных К-Аг датирования выделяют четыре этапа магматической деятельности: поздне триасовый-раннеюрский, средне-позднеюрский, позднеюрско-ранне-меловой и меловой [3]. Современные прецизионные геохронологические данные на данный момент лишь частично подтверждают вышеобозначенные интервалы, однако стоит учитывать, что их объем еще недостаточен.

Становление основной массы сиенитов массива Рябиновый (Центрально-Алданский рудный район) датируется возрастом $144,8 \pm 1,5$ млн лет ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ по полевоому шпату, [21]), 143 ± 4 млн лет (Rb-Sr, [22]), $147\text{--}132$ млн лет (U-Pb по цирконам, [22]) внедрение даек лампрофиров происходило $128\text{--}125$ млн лет ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ по флогопиту, [21]) и 127 ± 7 млн лет назад (Rb-Sr, [22]). Основные рудопродуктивные процессы связываются с окончанием становления основной части сиенитов и датируются возрастом $137,2 \pm 1,6$ млн лет ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ по серициту, [21]).

В формировании другого массива Центрального Алдана – Бллымах, выделяется три этапа: (1) образование нефелиновых и псевдолейцитовых сиенитов – $140 \pm 1,9$ млн лет; (2) образование щелочных сиенитов – $130 \pm 1,9\text{--}131 \pm 2,4$ млн лет; (3) внедрение щелочных гранитов – $125 \pm 1,9$ млн лет (Ar/Ar метод, данные авторов).

Кристаллизация щелочного обрамления щелочно-ультраосновного массива Инагли происходила также в несколько этапов: (1) образование клинопироксенитов датируется возрастом $142,4 \pm 2$ млн лет; (2) образование дифференцированного щелочного кольца массива происходило в интервале $133\text{--}128$ млн лет: возраст кристаллизации меланократовых сиенитов составляет $133,2 \pm 2,2$ млн лет, монзонит-порфиров – $130,8 \pm 2$ млн лет, шонкинитов – $128,4 \pm 1,5$ млн лет. Возраст образования флогопитовой вкрапленности в дунитах составляет

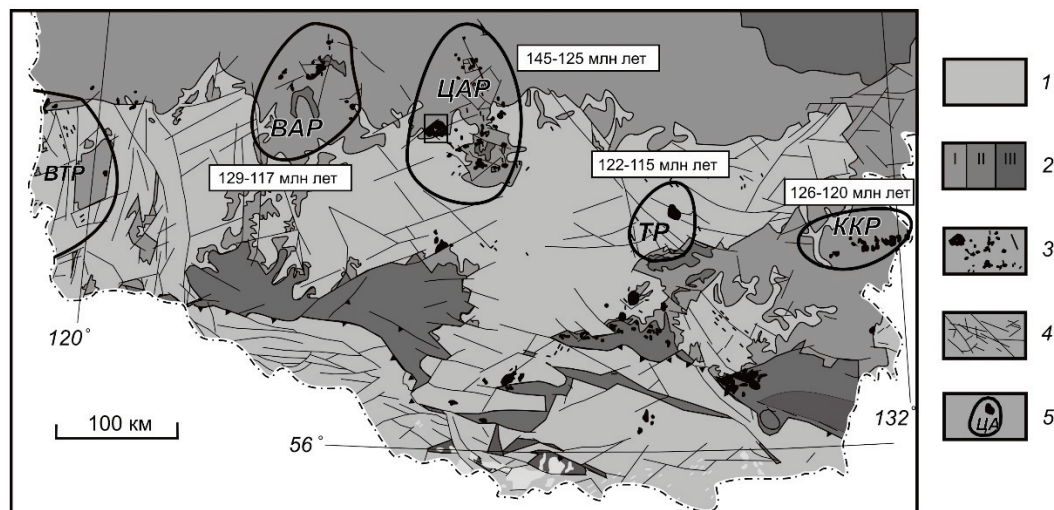


Рис. 4. Геохронологические рубежи щелочного магматизма в Чара-Алданской металлогенической зоне (Алдано-Становой щит) с геохронологическими данными (геологическая схема на основе [11], рудные районы нанесены согласно [15], геохронологические данные – согласно [21–28]). Условные обозначения: 1 – фундамент щита; 2 – породы чехла: I – протерозойские песчаники и кембрийские известняки, II – юрские песчаники, III – меловые песчаники; 3 – мезозойские магматические породы; 4 – разломы; 5 – границы рудных районов, связанных с мезозойским щелочным магматизмом: ВТР – Верхнетокинский, ВАР – Верхнеамгинский, ЦАР – Центрально-Алданский, ТР – Тыркандинский, ККР – Кет-Капский

Fig. 4. Geochronological frontiers of alkaline magmatism in Chara-Aldan metallogenic zone (Aldan-Stanovoy shield) with geochronological data (data according to [21–28], geological map according to [11], ore field according to [15]). 1 is the shield base; 2 are the shell breeds: I – Proterozoic sandstones and Cambrian limestones, II – Jurassic sandstones; III – Cretaceous sandstones; 3 – Mesozoic igneous rocks; 4 – fractures; 5 – boundaries of ore fields associated with Mesozoic alkaline magmatism: ВТР – Verkhnetokinsky, ВАР – Verkneamginsky, ЦАР – Central Aldan; ТР – Tyrkandinsky; ККР – Ket-Kapinsky

136,5±5,3 млн лет (по флогопиту), а возраст кристаллизации рудных жил (амфибол из полевошпат-хромдиопсид-слюданой жилы) равен 133,4±1 млн лет [26].

Юго-восточнее от Центрально-Алданского рудного района, приблизительно на 200 км (рис. 4), выделяется Тыркандинский золоторудный район [2]. Возраст щелочных пород Джелтулинского сиенитового массива в Тыркандинском районе по данным Rb-Sr и Ar-Ar датирования попадает в интервал 138–115 млн лет [25, 29], при этом основные щелочные фазы и дайковый комплекс укладываются в достаточно узкий интервал формирования – 121–118 млн лет (Ar-Ar метод, [25]). Восточнее Тыркандинского (на 150–200 км) расположен Кет-Капский рудный район (рис. 4). Последние данные U-Pb изотопного датирования по циркону и титану проявления субщелочного магматизма в ареале Кеткапско-Юнской рудно-магматической провинции показали, что длительность мезозойского магматизма составляет также всего лишь несколько миллионов лет и укладывается в рамки раннемелового этапа – 126–120 млн лет [23].

Таким образом, имеющиеся прецизионные геохронологические данные ограничивают мезозойский магматизм диапазоном 147–115 млн лет. Данные о возрасте магматических пород Западного и Центрального Алдана (Мурунский массив, Верхнеамгинский массив, Рябиновый массив, Ыллымахский массив и массив Инагли) не свидетельствуют о заметном омоложении магматических пород с запада на восток, что, например, характерно для магматиз-

ма Северо-Китайского кратона [30]. Скорее можно говорить о синхронном внедрении пород сходного состава Верхнеамгинского массива и Центрально-Алданских массивов. Магматизм восточных районов Алданского щита демонстрирует тренд на омоложение, по сравнению с Центрально-Алданским районом: Тыркандинский – 121–118 млн лет и Кет-Капский район – 126–120 млн лет. Также, помимо уменьшения временного интервала магматизма до нескольких миллионов лет, можно отметить и сужение диапазона разновидностей по составу щелочных пород. Если в Центрально-Алданском районе масштабно проявлены все три магматические формации (лейцитит-щелочно-сиенитовая, монцонит-сиенитовая и среднекислых гранитоидов), то в восточных частях щита представлены формации в основном монцонит-сиенитовая и среднекислых гранитоидов, а состав изверженных пород становится более однородным. Намеченные тенденции на сегодняшний день еще условные и требуют дальнейших петрологических и геохронологических исследований, однако, несомненно, заставляют обратить на себя внимание.

Выводы

По результатам петрографических исследований основные фазы мезозойского щелочного магматизма в пределах Верхнеамгинского массива представлены лейкократовыми сиенитами и дайками мезократовых лампрофиров (минетт). Первые данные $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирования показали, что образование Верхнеамгинского массива носило импульсный

характер; две стадии кристаллизации основных щелочных фаз массива отвечают следующим возрастным интервалам: (1) $129,1 \pm 2,5$ млн лет – внедрение сиенитов; (2) $117,7 \pm 3,4$ млн лет – внедрение даек лампрофиров.

Авторы выражают благодарность главному геологу ГУГПП РС (Я) «Якутскгеология» Е.П. Соколову за предо-

ставленный каменный материал для исследований. Работа выполнена в рамках государственного задания по проектам № 0330–2016–0013, 0330–2016–0002. Геохронологические исследования выполнены за счет гранта РФФИ № 18–45–140002. Геологические исследования поддержаны исследовательскими проектами института алмаза и благородных металлов СО РАН № 0381–2019–0001 и 0381–2019–0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Билибин Ю.А. Некоторые интересные черты металлогении Алдана // Избранные труды Ю.А. Билибина. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – Т. II. – С. 344–347.
2. Ветлужских В.Г. Золотое оруденение эпохи мезозойской тектономагматической активизации Алдано-Становой провинции: дис. д-ра геол.-минерал. наук. – Якутск, 1990. – 325 с.
3. Максимов Е.П. Мезозойские рудоносные магматогенные системы Алдано-Станового щита: автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – Якутск, 2003. – 44 с.
4. Казанский В.И. Уникальный Центральнo-Алданский золоторудный район (Россия) // Геология рудных месторождений. – 2004. – Т. 46. – № 3. – С. 195–211.
5. Кочетков А.Я. Мезозойские золотоносные рудно-магматические системы Центрального Алдана // Геология и геофизика. – 2006. – Т. 47. – № 7. – С. 850–864.
6. Ярмолюк В.В., Коваленко В.И., Иванов В.Г. Внутриплитная позднемезозойско-кайнозойская вулканическая провинция Центральнo-Восточной Азии – проекция горячего поля мантии // Геотектоника. – 1995. – № 5. – С. 41–67.
7. Ярмолюк В.В., Коваленко В.И., Кузьмин М.И. Северо-Азиатский суперплюм в фанерозое: магматизм и глубинная геодинамика // Геотектоника. – 2000. – № 5. – С. 3–29.
8. Khomich V.G., Boriskina N.G., Santosh M. A geodynamic perspective of worldclass gold deposits in East Asia // Gondwana Research. – 2014. – V. 26. – P. 816–833.
9. Khomich V.G., Boriskina N.G., Santosh M. Geodynamics of late Mesozoic PGE, Au, and U mineralization in the Aldan shield, North Asian Craton // Ore Geology Reviews. – 2015. – V. 68. – P. 30–42.
10. Superplumes: Beyond Plate Tectonics / D.A. Yuen, S. Maruyama, Sh-i. Karato, B.F. Windley. – Berlin: Springer, 2007. – Part V. – 566 p.
11. Дзевановский Ю.К., Ворона И.Д., Лагздина Г.Ю. Геологическая карта южной части Якутской АССР. – Л.: Ленинградская картфабрика ВАГТ, 1972. – 280 с.
12. Дворник Г.П. Серпичит-микроклиновые метасоматиты и золотое оруденение Рябиновского рудного поля (Алданский щит) // Литосфера. – 2009. – № 2. – С. 56–66.
13. Соколов Е.П. Рудное золото Верхнеамгинского золотоносного района // Геология и минеральные ресурсы Северо-Востока Азии: материалы Всероссийской научно-практической конференции. Якутск, 31 марта–2 апреля 2015. – Якутск: ИД СВФУ, 2015. – С. 458–462.
14. Анисимова Г.С., Зайцев А.И., Соколов Е.П. Rb-Sr систематика пород Верхнеамгинской площади (Ю. Якутия) // Геология и минеральные ресурсы Северо-Востока Азии: материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Якутск, 6–8 апреля 2016. – Якутск: ИД СВФУ, 2016. – С. 19–23.
15. Парфенов Л.М., Кузьмин М.И. Тектоника, геодинамика и металлогения Республики Саха (Якутия). – М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. – 571 с.
16. Baksi A.K., Archibald D.A., Farrar E. Intercalibration of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating standards // Chem. Geol. – 1996. – № 129. – P. 307–324.
17. Травин А.В. Термохронология субдукционно-коллизийных, коллизийных событий Центральной Азии: автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – Новосибирск, 2016. – 38 с.
18. Steiger R.H., Jager E. Subcommittee on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology // Earth Planet. Sci. Letters. – 1977. – № 36. – P. 359–361.
19. Whitney D., Evans B. Abbreviations for names of rock-forming minerals // American Mineralogist. – 2010. – V. 95. – P. 185–187.
20. Age and origin of charoite, Malyy Murun massif, Siberia, Russia / Y. Wang, H. He, A.V. Ivanov, R. Zhu, C. Lo // International Geology Review. – 2014. – V. 56. – P. 1007–1019.
21. Geochronology of magmatic processes and ore-formation in the Central Aldan gold-ore region / A.S. Borisenko, I.N. Gas'kov, E.G. Dashkevich, A.M. Okrugin, A.V. Ponomarchuk, A.V. Travin / Intern. Symp. Large Igneous Provinces of Asia. – Irkutsk, Russia, 2011. – P. 38–39.
22. Петрография, геохимия и изотопное датирование (U-Pb и Rb-Sr) щелочных магматических пород Рябинового массива (Южная Якутия) / В.В. Шатов, А.В. Молчанов, Н.В. Шатова, С.А. Сергеев, В.Н. Белова, А.В. Терехов, А.В. Радьков, О.Л. Соловьев // Региональная геология и металлогения. – 2012. – № 51. – С. 62–78.
23. Geochronological limits of subalkaline magmatism in Ket-Kap-Yuna igneous province, Aldan shield / V.F. Polin, A.I. Khanchuk, S.Y. Budnitskii, A.N. Solyanik, A.S. Shishov, V.V. Mitsuk, V.A. Glebovitskii, N.G. Rizvanova // Doklady earth sciences. – 2012. – V. 422. – № 1. – P. 17–23.
24. Petrology and age ultramafic (lamproitic) rocks Yakokut complex, Aldan Eastern Siberia determinations of the from the Eastern Siberia determinations of the from the Shield, Eastern Siberia / U. Mues-Schmacher, J. Keller, V. Kononova, P. Suddaby // Mineralogical Magazine. – 1995. – V. 59. – P. 409–428.
25. Геохронология и рудоносность Желтулинского щелочного массива (Алданский щит, Южная Якутия) / И.Р. Прокопьев, А.А. Кравченко, А.И. Иванов, А.С. Борисенко, А.В. Пономарчук, А.И. Зайцев, Е.А. Кардаш, А.А. Рожков // Тихоокеанская геология. – 2018. – Т. 37. – № 1. – С. 38–51.
26. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ геохронология щелочных пород массива Инагли (Алданский щит, Южная Якутия) / А.В. Пономарчук, И.Р. Прокопьев, Т.В. Светлицкая, А.Г. Дорошкевич // Геология и геофизика. – 2019. – Т. 60. – № 1. – С. 41–54.
27. Геохронология щелочных магматических пород и метасоматитов Рябинового массива (Южная Якутия) на основе изотопно-геохимического (U-Pb, REE) исследования циркона / Н.В. Шатова, С.Г. Скублов, А.Е. Мельник, В.В. Шатов, А.В. Молчанов, А.В. Терехов, С.А. Сергеев // Региональная геология и металлогения. – 2017. – № 69. – С. 33–48.
28. Пономарчук А.В., Прокопьев И.Р., Борисенко А.С. Ar/Ar и U-Pb геохронология массива Инагли // Геодинамическая эволюция литосферы Центральнo-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): Материалы научного совещания. – Иркутск, 2016. – Вып. 14. – С. 228–229.
29. Кравченко А.А., Иванов А.И., Прокопьев И.Р. Особенности состава и возраст формирования мезозойских интрузий Тыркандинского рудного района Алдано-Станового щита // Отечественная геология. – 2014. – № 5. – С. 43–52.
30. Мезозойский гранитоидный магматизм и металлогения области сочленения Центральнo-Азиатского и Тихоокеанского поясов / Н.П. Романовский, Ю.Ф. Малышев, М.В. Горшко, В.Г. Гурович, М.И. Копылов // Тихоокеанская геология. – 2009. – Т. 28. – № 4. – С. 35–54.

Поступила 21.05.2018 г.

Информация об авторах

Пономарчук А.В., аспирант, младший научный сотрудник лаборатории изотопно-аналитической геохимии Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Прокопьев И.Р., кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры геологии рудных месторождений Геолого-геофизического факультета Новосибирского государственного университета; научный сотрудник Лаборатории щелочного магматизма и оруденения Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Дорошкевич А.Г., доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, заведующая Лабораторией щелочного магматизма и оруденения Института Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Егитова И.В., магистрант Геолого-геофизического факультета Новосибирского Государственного университета; инженер-исследователь лаборатории рудоносности щелочного магматизма Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Кравченко А.А., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры региональной геологии и геоинформатики Северо-восточного федерального университета им. М.К. Аммосова; исполняющий обязанности заведующего лабораторией металлогении Института геологии алмаза и благородных металлов СО РАН.

Иванов А.И., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, лаборатории геодинамики и региональной геологии Института геологии алмаза и благородных металлов СО РАН.

UDC 550.93:552.3

⁴⁰Ar/³⁹Ar AGE OF ALKALINE ROCKS OF VERKHNEAMGINSKIY MASSIF (ALDAN SHIELD, SOUTH YAKUTIA)

Anton V. Ponomarchuk¹,
antponomar@gmail.com

Ilya R. Prokopyev^{2,1},
prokop@igm.nsc.ru

Anna G. Doroshkevich¹,
anna-dor@yandex.ru

Irina V. Egitova^{2,1},
egitiv@mail.ru

Alexander A. Kravchenko^{3,4},
freshrock@yandex.ru

Alexey I. Ivanov⁴,
Leps_2002@mail.ru

¹ V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS,
3, Koptyug street, Novosibirsk, 630090, Russia.

² Novosibirsk State University,
2, Pyrgov street, Novosibirsk, 630090, Russia.

³ North-Eastern Federal University of M.K. Ammosov,
58, Belinsky street, Yakutsk, 677000, Russia.

⁴ Geology Institute of the SB RAS,
39, Lenin avenue, Yakutsk, 677098, Russia.

The relevance of the research is caused by the need to expand mineral resources base, including gold-bearing ores. Large alkaline provinces, like Aldan-Stanovoy shield, are of interest because gold-bearing ores usually related to alkaline rock. They may form large and even giant deposits. Verkhneamginskiy massif is located in Verkhneamginskiy ore field in Aldan-Stanovoy shield. Verkhneamginskiy ore field is the part of large Charo-Aldan metallogenic zone, its length is more than 700 km from west to east. A characteristic feature of the Verkhneamginskiy ore region is its association with the Amginsky submeridional structural zone of the tectonic melange separating the Central Aldan compound terrain in the East from the West Aldan and Tynda composite terrains in the West and South, respectively. **The main aim** of the research is to detect the main rock types of Verkhneamginskiy massif, to study the features of structure and composition and to identify the age of massif crystallization as well as to compare the results with the available geochronological data on Mesozoic magmatism of the Aldan shield.

Methods: petrographic study and ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating by the step heating method by phlogopite monofractions.

Results. The main phases of Mesozoic alkaline magmatism are leucocratic syenites and mesocratic lamprophyres. Using the ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of phlogopite monofraction the authors have determined two discrete impulses: (1) 129,15±2,5 Ma emplacement of syenites; (2) 117,7±3,4 Ma emplacement of lamprophyre dikes. Mesozoic magmatism, manifested in Verkhneamginskiy area, demonstrates similar age boundaries with magmatic processes shown in the Aldan shield in the Mesozoic era.

Key words:

Aldan-Stanovoy shield, Aldan shield, Verkhneamginskiy massif, Verkhneamginskiy ore field, petrography, Mesozoic, alkaline rock, ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating.

The authors appreciate the rock material provided for the research by E.P. Sokolova, the chief geologist of «Yakutskgeologiya». The research was carried out within the State Task on the projects no. 0330–2016–0013, 0330–2016–0002. Geochronological study was carried out due to the RFBR grant no. 18–45–140002. The lithosphere evolution investigations were supported by the research projects of the Russian Institute of Diamond and Precious Metal Geology, SB RAS № 0381–2019–0001 and 0381–2019–0003.

REFERENCES

1. Bilibin Y.O. Nekotorye interesnye cherty metalogenii Aldana [Some interesting features of metallogeny of the Aldan]. *Izbrannye trudy Yu.A. Bilibina* [Scientific paper of Yu.A. Bilibin]. Moscow, AN SSSR publ., 1959. Vol. 2, pp. 344–347.
2. Vetluzhskikh V.G. Zolotoe orudinenie epokhi tektono-magmaticheskoy aktivizatsii Aldano-Stanovogo shchita. Dis. Dokt. nauk [Gold ore mineralization of the Mesozoic tectono-magmatic activation of the Aldano-Stanovoy province. Dr. Diss.]. Yakutsk, 1990. 325 p.

3. Maksimov E.P. *Mezozoiskie rudonosnye magmatogennye sistemy*. Avtoreferat Dis. Dokt. nauk [Mesozoic ore-magmatic system of the Aldano-Stanovoy shield. Dr. Diss. Abstract]. Yakutsk, 2003. 44 p.
4. Kazanskiy V.I. Unikalniy Tsentralno-Aldanskiy zoloto-uranovyy rudnyy rayon (Rossiya) [Unique Central Aldan gold-uranium ore region (Russia)]. *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy*, 2004, vol. 46, no. 3, pp. 195–211.
5. Kochetkov A.Ya. Mezozoiskie zolotonosnye rudno-magmaticheskie sistemy Tsentralnogo Aldana [Mesozoic gold-bearing ore-magmatic systems of Central Aldan]. *Geologiya i geofizika*, 2006, vol. 47, no. 7, pp. 850–867.
6. Yarmoluk V.V., Kovalenko V.I., Ivanov V.G. Vnutriplitnaya pozdnemezozoyskaya-kainozoyskaya vulkanicheskaya provintsia Tsentralno-Vostochnoy Azii – proektsiya goryachego polya manti [Interplate pastmesozoic-cenozoic volcanic province of Central-East Asia – projection of hot mantle field]. *Geotektonika*, 1995, no. 5, pp. 41–67.
7. Yarmoluk V.V., Kovalenko V.I., Kuzmin M.I. Severo-Aziatskiy superplum v fanerozo: magmatizm i glubinnaya geodinamika [Nord-Asian Superplume in phanerozoic time: magmatism and deep geodynamics]. *Geotektonika*, 2000, no. 5, pp. 3–29.
8. Khomich V.G., Boriskina N.G., Santosh M. A geodynamic perspective of worldclass gold deposits in East Asia. *Gondwana Research*, 2014, vol. 26, pp. 816–833.
9. Khomich V.G., Boriskina N.G., Santosh M. Geodynamics of late Mesozoic PGE, Au, and U mineralization in the Aldan shield, North Asian Craton. *Ore Geology Reviews*, 2015, vol. 68, pp. 30–42.
10. Yuen D.A., Maruyama S., Karato Sh-i., Windley B.F. *Superplumes: Beyond Plate Tectonics*. Berlin, Springer, 2007. P. V, 566 p.
11. Dzevanovskiy Yu.K., Vorona I.D., Lagzdina G.Yu. *Geologicheskaya karta yuzhnoy chasti Yakutskoy ASSR* [Geological map of South part of Yakutskaya ASSR]. Leningrad, Leningradskaya kartfabrika Publ., 1972. 280 p.
12. Dvornik G.P. Sericite-microcline metasomatites and gold ores of Ryabinovoe ore field. *Lithosphere*, 2009, no. 2, pp. 56–66. In Rus.
13. Sokolov E.P., Rudnoe zoloto Verkhneamginskogo zolotonosnogo rayona [Gold ores of Verkhneamginskiy ore district]. *Geologicheskie i mineralogicheskie resursy Severo-Vostoka Azii: Materialy konferentsii* [Geological and mineralogical resources of North-East of Asia. Proc. of the conference]. Yakutsk, 31 March–2 April 2015. Yakutsk, SVFU Publ., 2015. pp. 458–462.
14. Anisimova G.S., Zaytsev A.I., Sokolov E.P. Rb-Sr sistematika porod Verkhneamginskoy ploshchadi [Rb-Sr systematics of rocks of Verkhneamginskaya area (South Yakutia)] *Geologicheskie i mineralogicheskie resursy Severo-Vostoka Azii: Materialy konferentsii* [English]. Yakutsk, 6–8 April 2016. Yakutsk, SVFU Publ., 2016. pp. 19–23.
15. Parfenov L.M., Kuzmin M. I. *Tektonika, geodinamika i metallogeniya respubliki Sakha (Yakutia)* [Tectonics, geodynamics and metallogeny of Sakha (Yakutia)]. Moscow, MAIK Nauka/Interperiodika Publ., 2001. 571 p.
16. Baksi A.K., Archibald D.A., Farrar E. Intercalibration of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating standards. *Chem. Geol.*, 1996, vol. 129, pp. 307–324.
17. Travin A.V. *Termokhronologiya subduktstionno-kollizionnykh, kollizionnykh sobyitiy Tsentralnoy Azii*. Avtoreferat Dis. Dokt. nauk [Thermochronology of subduction-collision, collision events in Central Asia. Dr. Diss. Abstract]. Novosibirsk, 2016. 38 p.
18. Steiger R.H., Jager E. Subcommission on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth Planet. Sci. Letters*, 1977, no. 36, pp. 359–361.
19. Whitney D., Evans B. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 2010, vol. 95, pp. 185–187.
20. Wang Y., He H., Ivanov A.V., Zhu R., Lo C. Age and origin of charoite, Malyy Murun massif, Siberia, Russia. *International Geology Review*, 2014, vol. 56, pp. 1007–1019.
21. Borisenko A.S., Gas'kov I.N., Dashkevich E.G., Okrugin A.M., Ponomarchuk A.V., Travin A.V. Geochronology of magmatic processes and ore-formation in the Central Aldan gold-ore region. *Intern. Symp. Large Igneous Provinces of Asia*. Irkutsk, 2011. pp. 38–39.
22. Shatov V.V., Molchanov A.V., Shatova N.V., Sergeev S.A., Belova V.N., Terehov A.V., Radkov A.V. Petrography, geochemistry and isotopic dating of alkaline magmatic rocks (U-Pb and Rb-Sr) of Ryabinoviy massif (South Yakutia). *Regional geology and metallogeny*, 2012, no. 51, pp. 62–78. In Rus.
23. Polin V.F., Khanchuk A.I., Budnitskii S.Y., Solyanik A.N., Shishov A.S., Mitsuk V.V., Glebovitskii V.A., Rizvanova N.G. Geochronological limits of subalkaline magmatism in Ket-Kap-Yuna igneous province, Aldan shield. *Doklady earth sciences*, 2012, vol. 422, no. 1, pp. 17–23.
24. Mues-Schmacher U., Keller J., Kononova V., Suddaby P. Petrology and age ultramafic (lamproitic) rocks Yakokut complex, Aldan Eastern Siberia determinations of the from the Eastern Siberia determinations of the from the Shield, Eastern Siberia. *Mineralogical Magazine*, 1995, vol. 59, pp. 409–428.
25. Prokopyev I.R., Kravchenko A.A., Ivanov A.I., Borisenko A.S., Ponomarchuk A.V., Zaytsev A.I., Kardash E.A., Rozshkov A.A. Geokhronologiya i orudenenie Dzheltulinskogo shchelochnogo massiva (Aldanskii shit, Yuzhnaya Yakutia) [Geochronology and ores of Dzheltula alkaline massif (Aldan shield, South Yakutia)]. *Tihookeanskaya geologiya*, 2018, vol. 37, no. 1, pp. 38–51.
26. Ponomarchuk A.V., Prokopyev I.R., Svetlitskaya T.V., Doroshkevich A.G. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geokhronologiya shchelochnykh porod massiva Inagli (Aldanskii shit, Yuzhnaya Yakutia) [$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of alkaline rock of Inagli massif (Aldan shield, South Yakutia)]. *Geologiya i geofizika*, 2019, vol. 60, no. 1, pp. 41–60.
27. Shatova N.V., Skublov S.G., Melnik A.E., Shatov V.V., Molchanov A.V., Terekhov A.V., Sergeev S.A. Geochronology of alkaline magmatic rocks and metasomatites of Ryabinov stock (South Yakutia) based on zircon isotopic and geochemical (U-Pb, REE) investigations. *Regional geology and metallogeny*, 2017, no. 69, pp. 33–48. In Rus.
28. Ponomarchuk A.V., Prokopyev I.R., Borisenko A.S. Ar/Ar i U-Pb geokhronologiya massiva Inagli [Ar/Ar and U-Pb geochronology of Inagli massif]. *Geodinamicheskaya evolyutsiya litosfery Tsentralno-Aziatskogo podvzhnogo poyasa (ot okeana k kontinentu)*. *Materialy nauchnogo soveshchaniya* [Geodynamic Evolution of the Lithosphere in the Central Asian Mobile Belt: from Ocean to Continent. Scientific meeting Proc.]. Irkutsk, 2016. Iss. 14, pp. 228–229.
29. Kravchenko A.A., Ivanov A.I., Prokopyev I.R. Features of composition and age of formation of Mesozoic intrusions of Tyrkandinskiy ore field in Aldano-Stanovoy region. *Domestic geology*, 2014, no. 5, pp. 43–52. In Rus.
30. Romanovskiy N.P., Malyshev Yu.F., Gorshko M.V., Gurovich V.G., Kopylov M.I. Mezozoiskiy granitnyy magmatizm i metallogeniya oblasti sochleneniya Tsentralno-Aziatskogo i Tikhookeanskogo poyasov [Mesozoic granitic magmatism and metallogeny of Central Asia and Pacific orogenic belts joint area]. *Tihookeanskaya geologiya*, 2009, vol. 28, no. 4, pp. 35–54.

Received: 21 May 2018.

Information about the authors

Anton V. Ponomarchuk, graduate student, junior researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

Ilya R. Prokopyev, Cand. Sc., associate professor, Novosibirsk State University; researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

Anna G. Doroshkevich, Dr. Sc., leading researcher, head of the laboratory of alkaline magmatism and ore-forming processes, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

Irina V. Egitova, graduate student, Novosibirsk State University; engineer-researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

Alexander A. Kravchenko, Cand. Sc., associate professor, North-Eastern Federal University of M.K. Ammosov; senior researcher, acting head of the Metallogeny Laboratory of the Diamond and Precious Metal, Geology Institute of the SB RAS.

Alexey I. Ivanov, Cand. Sc., researcher, Geology Institute of the SB RAS.

УДК 549.74

КАРБОНАТНЫЕ КОРЫ НА ФАСАДАХ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ ГОРОДА ТЮМЕНИ: РАЗНООБРАЗИЕ И ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ

Новоселов Андрей Андреевич¹,
mr.andreygeo@mail.ru

Константинов Александр Олегович²,
konstantinov.alexandr72@gmail.com

¹ Тюменский государственный университет,
Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Осипенко, 2.

² Тюменский индустриальный университет,
Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 56.

Актуальность работы. Карбонатные коры, наросты и выцветы, формирующиеся на фасадах различных зданий и сооружений в результате выщелачивания компонентов строительных материалов, таких как цемент, бетон, известняк, являются наиболее распространенными видами техногенного минералообразования в условиях городской среды. В отличие от непрочных сталактитов и сталагмитов, формирование которых наблюдается только в определенных условиях, подобные образования широко распространены. Развитие карбонатных кор, наростов и выцветов на фасадах зданий не только свидетельствует о процессах разрушения связующих компонентов строительных конструкций, но и оказывает негативное воздействие на эстетическую привлекательность объектов городской архитектуры. Натёчные образования кальцита заполняют микротрещины и неровности поверхностей облицовочных материалов, что приводит к интенсификации процессов разрушения и требует проведения дорогостоящих мероприятий по очистке фасадов. Исследования, посвященные изучению карбонатных новообразований на фасадах различных зданий и сооружений, немногочисленны.

Цель работы: выявление особенностей минерального состава, строения и возможных механизмов образования карбонатных кор и натеков, формирующихся на фасадах зданий и сооружений города Тюмени в различных условиях; определение факторов, способствующих данному явлению.

Методы: выявление и систематизация объектов городской архитектуры, подверженных процессам формирования карбонатных новообразований, поляризационная и инвертированная микроскопия в прозрачных шлифах, СЭМ-ЭДС, рентгеноструктурный анализ.

Результаты. Карбонатные коры и натеки существенно различаются по особенностям строения, минеральному составу и вероятным механизмам формирования в зависимости от конкретного местоположения. Четко разделяются коры, развивающиеся на вертикальных и горизонтальных поверхностях: первые – плоские, достаточно тонкие и имеют слоистую структуру, вторые – плотные и характеризуются глобулярным строением. Формирование карбонатных новообразований происходит при значительном участии живых организмов, а процессы биогенного осаждения кальцита происходят синхронно с хемогенным. Четких связей между возрастом или местоположением конкретных объектов и интенсивностью формирования карбонатных кор не выявлено; соответственно данный процесс скорее обусловлен конструктивными особенностями конкретных сооружений и качеством строительных материалов.

Ключевые слова:

Карбонатные коры, карбонатные новообразования, техногенные спелеотермы, аутигенное минералообразование.

Введение

Строительные материалы в условиях городской среды подвергаются широкому спектру процессов физического и химического выветривания. Значительные перепады температур внутри и снаружи зданий и сооружений, частое переувлажнение при затруднённом испарении, различные виды механического воздействия приводят к постепенному разрушению исходной структуры и изменению свойств природных материалов [1–4]. Выщелачивание карбонатного материала цемента является одним из наиболее распространенных, заметных и потенциально опасных процессов, связанных с разрушением природных строительных материалов [5, 6]. Растворение минеральных соединений, их последующая миграция и осаждение ведут к ухудшению связующих свойств цементного камня и ослаблению всей конструкции. Важным индикатором данного процесса является возникновение

солевых кор, выцветов и натеков на фасадах зданий [6–9]. Подобные образования на поверхности облицовочных материалов в значительной степени ухудшают эстетическую привлекательность объектов городской инфраструктуры и требуют проведения дорогостоящих мероприятий по их удалению [10, 11]. Формирование солевых кор негативно сказывается на облике города, сохранности памятников архитектурного и исторического наследия. Кроме того, в условиях урбанизированной территории процессы выветривания строительных материалов активизируются за счёт агрессивных химических соединений, поступающих в составе атмосферных аэрозолей, талых и дождевых вод [12, 13].

Изучение особенностей формирования карбонатных кор на фасадах зданий является важной теоретической и практической задачей, решение которой позволит выявить уязвимость конкрет-

ных строительных материалов, установить зависимости между расположением и возрастом конкретных объектов с одной стороны и интенсивностью процессов выщелачивания с другой, выбрать наиболее подходящие методы при проведении мероприятий по очистке фасадов.

Целью данной работы является определение особенностей минерального состава, строения и возможных механизмов образования карбонатных кор, формирующихся на фасадах зданий и сооружений города Тюмени в различных условиях, а также выявление факторов, способствующих данному явлению.

Объекты и методы исследований

Объектами исследования послужили карбонатные коры, сформированные на фасадах различных объектов города Тюмени. Отобрано шесть образцов в течение 2016–2017 гг. Во всех рассматриваемых случаях фасады зданий и сооружений выполнены плитами из гранита рапакиви (рис. 1).

1. *Нижний ярус набережной р. Туры* (57°9'38.84"С; 65°31'51.45"В). Новообразования кальцита представлены массивными, толщиной до

1,5 см, карбонатными корами с ячеистой текстурой. Цвет новообразований варьируется от светло-бежевого до ржаво-бурого. Прочные коры и натеки формируются как на горизонтальных (образец 1–1), так и на вертикальных (образец 1–2) поверхностях.

2. *Верхний ярус набережной р. Туры* (57°9'49.89"С; 65°31'10.46"В). Новообразования представлены тонкими белыми и серыми корами, формирование которых происходит исключительно вдоль стыков гранитных плит ограды на верхнем уровне набережной вблизи крупной дороги.

3. *Здание Департамента недропользования и экологии Тюменской области* (57°9'14.62"С; 65°32'54.82"В). Новообразования представлены тонкими кипенно-белыми корами, развивающимися вдоль инженерных швов конструкции.

4. *Здание ресторана «На Царской»* (57°9'34.39"С; 65°31'46.52"В). Новообразования представлены серовато-белыми, светло-бежевыми корами, формирующимися вдоль швов и трещин в гранитной плитке и слабо скрепленными с поверхностью.

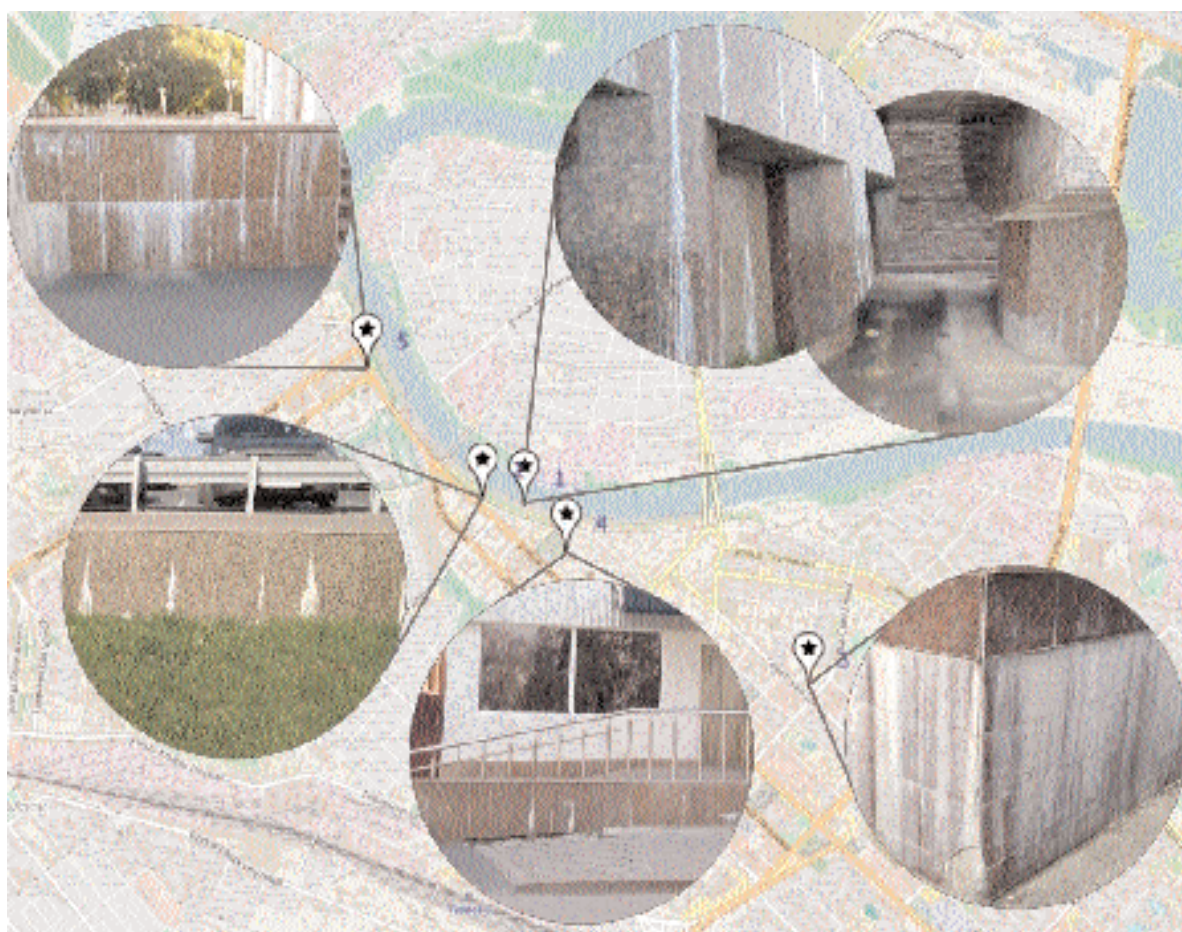


Рис. 1. Местоположение объектов исследования на территории г. Тюмени: 1, 2 – набережная р. Туры, 3 – Департамент недропользования и экологии Тюменской области; 4 – ресторан «На Царской», 5 – Тюменский индустриальный университет

Fig. 1. Sites background and location within the territory of Tyumen: 1, 2 – Tura river embankment; 3 – Department of Subsoil Management and Ecology of the Tyumen Region; 4 – restaurant «Na Tsarskoy»; 5 – Tyumen Industrial University

5. Здание Строительного института Тюменского индустриального университета (57°10'0.38"С; 65°30'49.92"В). Новообразования представлены корами кремового и белого цвета, формирующимися на крыльце здания. Фасад частично разрушен, на участках, где отсутствуют плиты, заметно, что натечные формы выступают на поверхности цементного камня, полностью срастаясь с ним, а цемент разрушен до арматурного скелета.

Изучение образцов проводилось в прозрачных шлифах с использованием поляризационного микроскопа Eclipse LV100POL «Nikon» (Япония) и инвертированного микроскопа отраженного света Axio Vert.A1 «Carl Zeiss» (Германия). Микроскопические и субмикроскопические исследования выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ3000 «Hitachi» (Япония) с приставкой для элементного анализа поверхности Quantaх 70. Валовый минеральный состав карбонатных новообразований определен рентгеноструктурным методом в ООО «ЗапСибГЦ» (г. Тюмень) на порошковом рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 «Буревестник» (Россия).

Результаты и их обсуждение

Во всех изученных новообразованиях основным минеральным компонентом является кальцит (таблица), содержание которого варьируется от 77,6 % в корях на фасадах ресторана «На Царской» до 98,4 % в корях на набережной.

Таблица. Минеральный состав карбонатных новообразований на фасадах зданий г. Тюмени

Table. Mineral composition of carbonate neoplasm on facades of buildings in Tyumen

Образец Sample	Кварц Quartz	Ортоклаз Микроклин Orthoclase Microcline	Альбит Albite	Кальцит Calcite	Родохрозит Rhodochrosite	Доломит Dolomite	Магнетит Magnetite
1-1	1,6	0,0	0,0	98,4	0,0	0,0	0,0
1-2	0,9	0,0	2,0	97,1	0,0	0,0	0,0
2	9,6	0,0	1,3	86,2	0,0	2,9	0,0
3	4,3	0,0	0,0	85,2	3,4	0,0	7,1
4	3,8	6,1	9,6	77,6	0,8	2,1	0,0
5	0,9	0,0	2,6	96,5	0,0	0,0	0,0

Примечание. Нумерация образцов соответствует описанию в тексте.

Note. Numeration of samples corresponds to the description in the text.

Кроме того, в составе обнаружены кварц (0,9–9,6 %), альбит, ортоклаз, доломит, родохрозит, в единичных пробах магнетит (таблица). В целом наблюдается достаточно четкая зависимость между составом, морфологией, возрастом, цветом кор и соотношением кальцита и других компонентов. Наиболее высокие содержания кальцита характерны для новообразований на фасадах набережной Туры, где наблюдается наиболее высокие скорости современного минералообразования и коры формируются из перенасыщенных растворов. Наиболее высокие содержания кварца наблюдаются в новообразованиях вблизи крупных транспортных магистралей вследствие пыления.

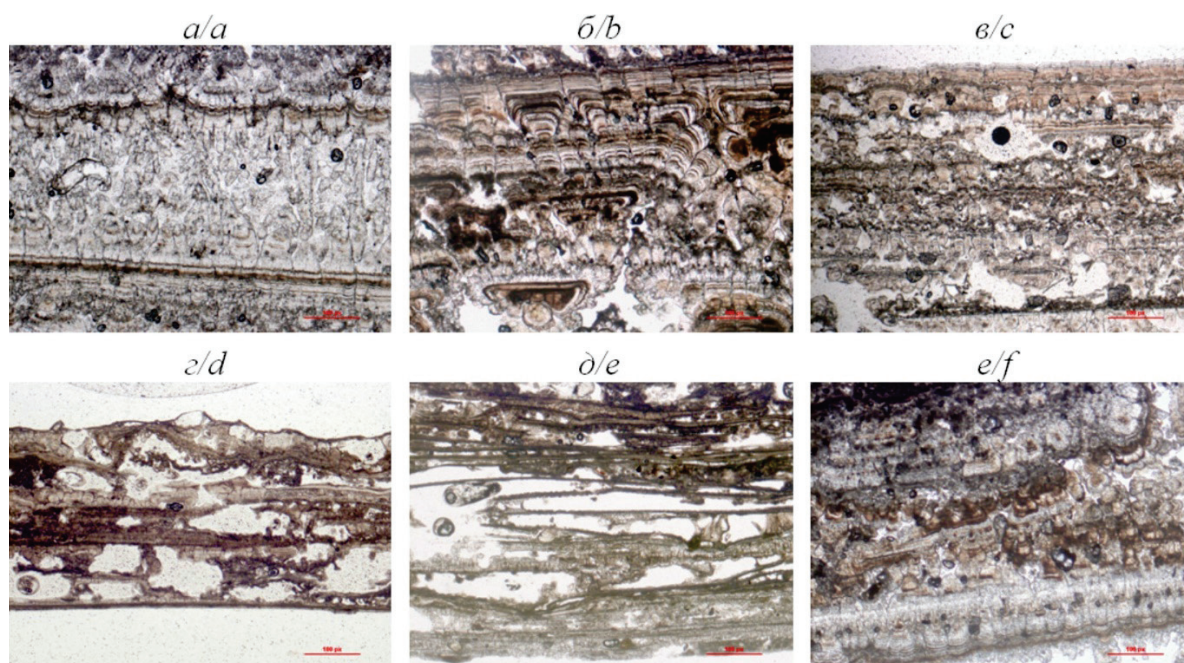


Рис. 2. Микростроение карбонатных новообразований на фасадах различных сооружений г. Тюмени (никколи параллельны, увеличение в 4 раза): а) горизонтальные коры на нижнем ярусе набережной; б) вертикальные коры на верхнем ярусе набережной; в) верхний уровень набережной; г) фасад департамента; д) фасад ресторана; е) фасад университета

Fig. 2. Microstructure of carbonate neoplasms on the facades of various buildings in Tyumen (PPL, X4): а) horizontal crusts on the lower tier of the embankment; б) vertical crusts on the upper tier of the embankment; в) upper level of the embankment; г) facade of the department; д) facade of the restaurant; е) facade of the university

Коры на фасадах нижних уровней набережной отличаются наибольшей толщиной среди всех изученных. Новообразования представляют собой последовательное чередование слоев, сложенных конкрециями и дендритовидными сростками микрокристаллов (рис. 2, а, б). При изучении в шлифах заметно, что материал, из которого формируются микрокристаллы и микросферы, неоднороден: в общем массиве заметны участки с признаками частичной перекристаллизации либо растворения. Полости между отдельными слоями практически отсутствуют, а межслойное пространство состоит из древовидных, направленных навстречу друг другу агрегатов, промежутки между которыми заполнены сросшимися сферолитами.

Новообразования, развивающиеся на верхних уровнях набережной, состоят из равных по толщине слоев, которые плотно прилегают друг к другу в месте крепления к поверхности гранитных плит (рис. 2, в). Наибольшие пустоты между слоями, составляющие карбонатные новообразования, приурочены к инженерным швам, где происходит наиболее интенсивное переотложение карбонатного материала. В таких полостях наблюдаются как древовидные ветвистые агрегаты, состоящие из удлиненных кристаллов со следами растворения, так и ассоциации концентрических образований.

Новообразования на фасадах здания Департамента недропользования и экологии (рис. 2, г) отличаются гладкой внешней поверхностью, в трещинах которой заметны небольшие кристаллы. Отдельные слои, составляющие новообразование, характеризуются приблизительно одинаковой толщиной и равноудалены друг от друга. В межслойном пространстве развиваются два типа кристаллов: первые – крупные ромбоэдрические образования, составляющие сноповидные агрегаты, которые впоследствии обрастают небольшими вторичными кристаллами и за счет этого принимают форму близкую к округлой. Вторые – мелкие изометричные микрокристаллы, которые образуют

шарообразные ассоциации и нередко покрыты тонкими органическими пленками.

Новообразования на поверхностях крыльца ресторана «На Царской» являются самыми маломощными из всех изученных (рис. 2, д). Данные карбонатные коры состоят из большего количества тонких слоев, разделенных обилием небольших полостей. Необходимо отметить, что только вблизи поверхности наблюдаются заполненные микроконкрециями полости, что свидетельствует о малой интенсивности процессов минералообразования.

Наиболее неоднородные, состоящие из нескольких неравных по толщине слоев, коры формируются на фасадах здания строительного института (рис. 2, е). Поверхности таких новообразований состоят из сглаженных ромбоэдрических кристаллов, а внутренние полости заполнены ассоциациями микрокристаллов. Также наблюдаются трещины, заполненные карбонатным материалом в виде сплошных, практически монолитных блоков с едва угадываемыми очертаниями уплотненных шестоватых кристаллов.

Все изученные коры характеризуются наличием четко выраженной осевой плоскости, относительно которой развиваются однонаправленные микрокристаллы разных конфигураций. Горизонтально нарастающие коры имеют более плотное строение, без полостей и с заметными следами вторичной перекристаллизации или, как минимум, неоднократного частичного растворения (рис. 3, а).

Вертикально растущие образования имеют большое количество полостей, нарушающих однородность структуры (рис. 3, б). Как правило, в корях наблюдается более 5–6 слоев, большая часть которых имеет примерно одну мощность. При этом заметны как более массивные, так и тонкие слои, что, вероятно, свидетельствует о неравномерности поступления материала. Данный факт позволяет предположить, что коры формируются в течение нескольких сезонов, а при благоприятных условиях, возможно, и лет [14].

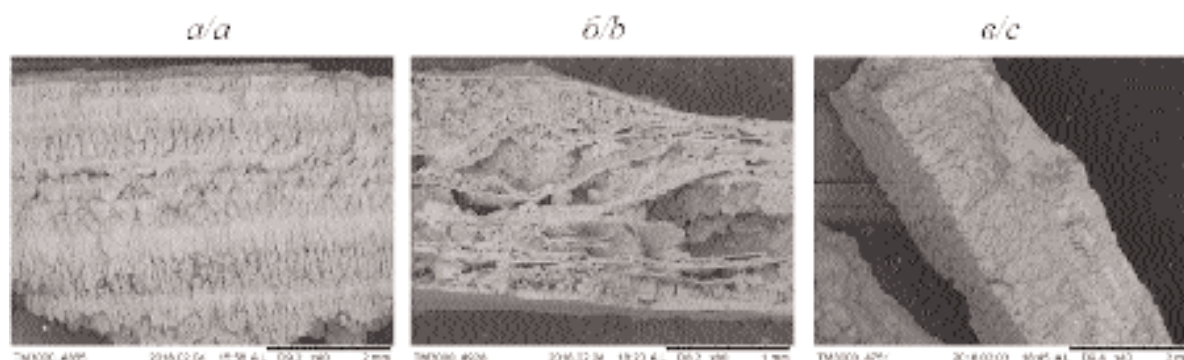


Рис. 3. Строение различных типов карбонатных кор, сформированных на фасадах различных сооружений г. Тюмени, выявленное при помощи сканирующей электронной микроскопии: а) плотные коры со следами вторичной перекристаллизации (X120); б) слоистые коры с большим количеством полостей (X80); в) столбчатые агрегаты, составляющие отдельные слои кор (X40)

Fig. 3. Structure of various types of carbonate cores formed on the facades of buildings in Tyumen, identified by SEM: a) dense cortex with traces of secondary recrystallization (X120); b) layered bark with a large number of cavities (X80); c) columnar aggregates, making up separate layers of cores (X40)

Отдельные слои новообразований состоят из вытянутых субпараллельных столбчатых агрегатов, имеющих концентрическое строение (рис. 3, в). Практически в каждом из таких агрегатов в центре заметно отверстие, в котором нередко сохраняется гиф гриба, выступающий в качестве каркаса при развитии внутреннего пространства новообразования и во многом определяющий их морфологию и ориентацию [15, 16]. От слоев, состоящих из столбчатых агрегатов, берут свое начало дендритовидные сростки микрокристаллов, тяготеющие к одной из поверхностей (рис. 4, а). Часто внутри полостей такие древовидные агрегаты срastaются с противоположно направленными на соседнем слое. На поверхности отдельных кристаллов нередко встречаются следы растворения. Пустоты новообразований в процессе роста постепенно заполняются разноразмерными преимущественно ромбическими кристаллами, а их ассоциации образуют форму близкую к сферической (рис. 4, б).

Иногда внутреннее строение карбонатных кор нарушают границы, на которых резко прерывается рост кристаллов, сменяясь следующей формацией с новой структурой. В единичных случаях на такой границе заметны прослои, обогащенные органическим веществом и механическими включениями. Но в большинстве случаев никаких видимых причин прерывания процесса кристаллизации нет, что свидетельствует о том, что вероятной причиной формирования именно таких границ является механическая очистка фасадов сооружений, после которой рост новообразований возобновляется.

Внешние поверхности натечных новообразований можно условно разделить на два типа. Первый тип – ровные, гладкие коры, на внешней стороне которых кристаллы кальцита практически полностью сглажены и не просматриваются даже при большом увеличении. Как правило, такие поверхности характерны для вертикально растущих кор. Второй тип – коры, поверхность которых имеет выраженный рельеф, а поверхность состоит из крупных ассоциаций микрокристаллов, имеющих концентрическое строение. Они формируются на горизонтальных и субгоризонтальных поверхностях в условиях постоянного притока материала [17].

В строении кор, сформированных ниже уровня дорожного полотна, часто отмечается выпадение галита (рис. 4, в). Микрокристаллы этого минерала прослоями располагаются внутри древовидных агрегатов (рис. 4, з), что соответствует периодам активного использования реагентов на прилегающих улицах. Во всех образцах кор были обнаружены механические примеси в виде городской пыли и разрушенного строительного материала инженерных сооружений, а также силикатные микросферы (рис. 4, д, е).

Одним из важнейших результатов проведенных исследований является выявление значительной роли живых организмов в развитии городских

спелеотерм. Во всех изученных пробах обнаружены гифы грибов (рис. 4, ж, з), выполняющих роль каркаса слоистой структуры и скелета новообразований и, по всей видимости, создающих благоприятные окислительно-восстановительные условия для быстрого осаждения вещества. Кроме того, на поверхностях сферических агрегатов обнаружены многочисленные органические пленки (рис. 4, и), которые являются одним из следов жизнедеятельности бактериальных колоний. Биогенное и хемогенное карбонатообразование соседствуют между собой и отражаются в разнообразии морфологии кристаллов и внутренней структуре новообразований [18–20]. Биогенные процессы, очевидно, предшествуют хемогенным и являются ключевым фактором формирования карбонатных новообразований.

Формирование карбонатных кор является сложным и многостадийным процессом, подверженным сезонным флуктуациям и включающим как хемогенный, так и биогенный пути минералообразования. В общем виде без учета деятельности микроорганизмов данный процесс может быть описан химической реакцией $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$. На первой стадии, в процессе просачивания дождевых вод через толщу бетонных элементов конструкций, происходит процесс растворения кальцита, содержащегося в связующем веществе цементного камня с образованием Ca^{2+} и HCO_3^- . Реакция является обратимой, в частности, при изменении концентрации CO_2 относительно ее равновесной концентрации, что и приводит к формированию кор и натечков [21]. Процессы биоминерализации кальцита значительно сложнее, поскольку обусловлены особенностями метаболизма грибов и способом их адаптации к условиям с высокой щелочностью карбонатов [22–26].

Существует ряд важных особенностей, связанных с условиями формирования карбонатных кор на фасадах зданий. Во-первых, изученные новообразования обнаружены преимущественно на фасадах зданий и сооружений, находящихся в придольной части города, и, соответственно, формируются в условиях повышенной влажности. Следует подчеркнуть, что карбонатные коры развиваются на фасадах как современных сооружений, построенных менее 5 лет назад, так и зданий, возведенных более 15–20 лет назад. Следовательно, возраст сооружений не является фактором, определяющим возможность развития техногенных спелеотерм. Наиболее интенсивно развитие массивных кор с характерной ячеистой структурой происходит на фасадах набережной, на которых признаки разрушения практически не выражены, в то время как на фасадах более старых частично разрушенных зданий данный процесс заторможен, а значительное количество карбонатного материала цемента выщелочено.

Однозначно установить связь между интенсивностью формирования новообразований и условиями конкретных инженерных сооружений (рас-

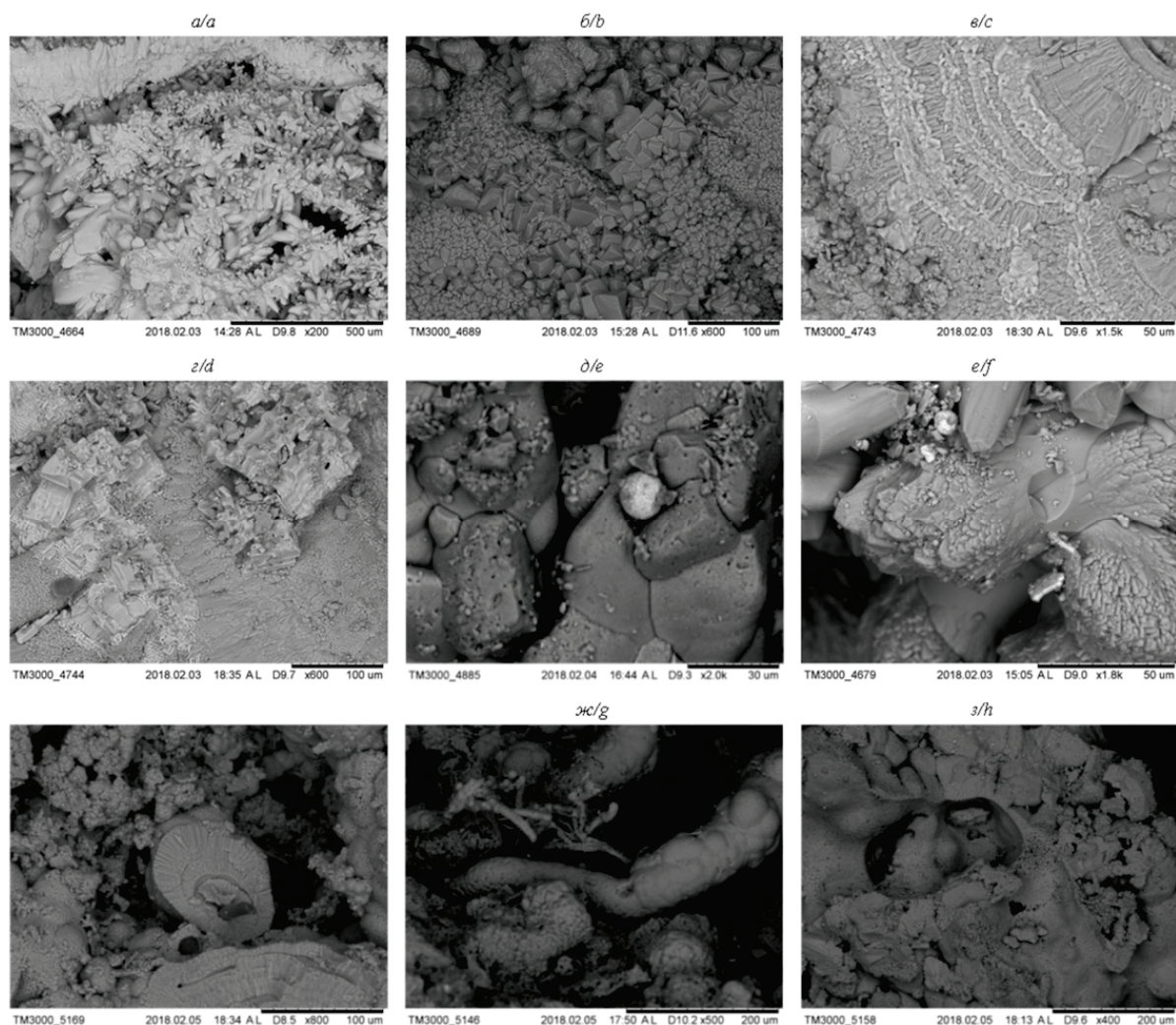


Рис. 4. Элементы микростроения карбонатных кор, сформированных на фасадах различных сооружений г. Тюмени, выявленные при помощи сканирующей электронной микроскопии: а) дендритовидные сростки кальцита; б) сферические ассоциации кальцита; в) отдельные кристаллы галита; г) микрокристаллы галита на поверхности древовидного агрегата; д, е) силикатные микросферы; ж) поперечный срез гифа гриба; з) гиф гриба, выступающий каркасом для новообразований; и) следы бактериальных пленок

Fig. 4. Elements of microstructure of carbonate cores formed on the facades of various structures in Tyumen, identified by SEM: a) dendritic cohesion of calcite; b) spherical associations of calcite; c) individual crystals of halite; d) microcrystals of halite on the surface of a tree-like aggregate; e, f) silicate microspheres; g) transverse section of fungus hyphae; h) fungus hyphae protruding as a skeleton for neoplasms; i) traces of bacterial films

положением, особенностями температурного и водного режимов) не представляется возможным, так как все рассматриваемые сооружения отличаются по особенностям конструкций, объему и маркам использованного цемента. При этом можно отметить, что на переувлажнённых участках (нижние уровни набережной) развиваются плотные новообразования с многочисленными признаками биогенного минералообразования. На открытых, хорошо прогреваемых и обдуваемых фасадах южной экспозиции формируются более тонкие коры и натёки, образование которых в большей степени обусловлено хемогенным осаждением карбонатов.

Проведённые исследования свидетельствуют в пользу того, что механическая очистка фасадов не является достаточно эффективным методом пре-

дотвращения карбонатообразования. Скорости роста как карбонатных кор, так и менее устойчивых новообразований, таких как сталактиты [9], достаточно высоки. Кроме того, развитие данных новообразований интенсифицируется под воздействием живых организмов – грибов и бактерий. Следовательно, более перспективными являются мероприятия по предотвращению данного процесса, например, герметизация швов, антимикробная обработка поверхностей, а не временная очистка.

Выводы

Карбонатные коры, сформированные на фасадах различных сооружений г. Тюмени, существенно различаются по особенностям строения, мощности, минеральному составу. Отличия обусловлены

интенсивностью выщелачивания карбонатного материала, возрастом и конструктивными особенностями конкретных сооружений. Полученные результаты подтверждают высказанные рядом авторов предположения о значительной роли живых организмов, таких как грибы и бактериальные колонии, в формировании техногенных спелеотерм. По всей видимости, именно биогенные процессы преобладают на начальных стадиях карбонатообразования в условиях городской среды и обуславливают скорость их роста. В пустотах, образующихся после формирования основной массы кор, постепенно активизируются процессы хемогенной кристаллизации кальцита. Ключевая роль биогенного осаждения карбонатного материала также

косвенно проявляется в морфологии и разнообразии форм кристаллов. Такой механизм формирования новообразований также должен учитываться при планировании мероприятий по очистке фасадов и предотвращению подобных процессов на строящихся объектах и требует дальнейшего изучения.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой скорости формирования карбонатных кор и ярко выраженной сезонности данного процесса. Роль биогенных процессов в интенсификации карбонатообразования является дополнительным аргументом в пользу низкой эффективности механической очистки фасадов, поскольку она направлена на следствие, а не на причину.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tittarelli F., Moriconi G., Bonazza A. Atmospheric deterioration of cement plaster in a building exposed to a urban environment // *Journal of Cultural Heritage* – 2008. – V. 9. – № 2. – P. 203–206.
2. Amoroso G.G., Fassina V. Stone decay and conservation: atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection. – Amsterdam; New York: Elsevier, 1983. – 453 p.
3. An urban geomonumental route focusing on the petrological and decay features of traditional building stones used in Madrid, Spain / E.M. Perez-Monserrat, M.A. de Buergo, M. Gomez-Heras, M.J.V. Muriel, R.F. Gonzalez // *Environmental Earth Sciences*. – 2013. – V. 69. – № 4. – P. 1071–1084.
4. Christaras B. Durability of building stones and weathering of antiquities in Crete/Greece // *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*. – 1991. – V. 44. – P. 17–25.
5. Atmospheric deterioration of ancient and modern hydraulic mortars / C. Sabbioni, G. Zappia, C. Riontino, M.T. Blanco-Varela, J. Aguilera, F. Puertas, K. Van Balen, E.E. Toumbakari // *Atmospheric Environment*. – 2001. – V. 35. – № 3. – P. 539–548.
6. Török Á. Surface strength and mineralogy of weathering crusts on limestone buildings in Budapest // *Building and Environment*. – 2003. – V. 38. – № 9–10. – P. 1185–1192.
7. Dow C., Glasser F.P. Calcium carbonate efflorescence on Portland cement and building materials // *Cement and Concrete Research*. – 2003. – V. 33. – № 1. – P. 147–154.
8. Alves C. «White» Crusts on Recent Buildings // *Materials Science Forum*. – 2010. – V. 636–637. – P. 1300–1305.
9. Новоселов А.А. Натёчные карбонатные новообразования набережной р. Туры: условия формирования, особенности строения и индикационное значение // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2017. – Т. 328. – № 4. – С. 46–54.
10. Flores-Colen I., De Brito J., De Freitas V.P. Stains in facades' rendering – Diagnosis and maintenance techniques' classification // *Construction and Building Materials*. – 2008. – V. 22. – № 3. – P. 211–221.
11. Evaluation of cleaning procedures on the facades of the Bank of Greece historical building in the center of Athens / A. Moropoulou, Th. Tsiourva, K. Bisbikou, V. Tsantila, G. Biscontin, G. Longega, M. Groggia, E. Dalaklis, A. Petritaki // *Building and Environment*. – 2002. – V. 37. – № 7. – P. 753–760.
12. Traffic-related immissions and their impact on historic buildings: implications from a pilot study at two German cities / M. Auras, S. Beer, P. Bundschuh, J. Eichhorn, M. Mach, D. Scheuvsen, M. Schorling, J. von Schumann, R. Snethlage, S. Weinbruch // *Environmental Earth Sciences*. – 2013. – V. 69. – № 4. – P. 1135–1147.
13. The effect of air pollution on stone decay: the decay of the Drachenfels trachyte in industrial, urban, and rural environments – a case study of the Cologne, Altenberg and Xanten cathedrals / B. Graue, S. Siegesmund, P. Oyhantcabal, R. Naumann, T. Licha, K. Simon // *Environmental Earth Sciences*. – 2013. – V. 69. – № 4. – P. 1095–1124.
14. Каздым А.А. Природные и техногенные образования кальцита – натёки и спелеотермы: генезис, морфология, микростроение // *Минералогия техногенеза*. – 2007. – Т. 8. – С. 269–287.
15. Каздым А.А., Чижова А.А., Астахов М.И. Техногенные карбонатные новообразования на бетонных покрытиях моста через р. Нерль (Ярославская область) // *Минералогия техногенеза*. – 2005. – Т. 6. – С. 32–39.
16. Техногенные спелеотермы / С.С. Потапов, Н.В. Паршина, Н.Г. Максимович, В.А. Наумов // *Минералогия техногенеза*. – 2005. – Т. 6. – С. 12–22.
17. Kendall A.C., Broughton P.L. Origin of fabrics in speleothems composed of columnar calcite crystals // *Journal of Sedimentary Petrology*. – 1978. – V. 48. – № 2. – P. 519–538.
18. Forti P. Biogenic speleothems: an overview // *International Journal of Speleology*. – 2001. – V. 30. – № 1. – P. 39–56.
19. The biogenic origin of needle fibre calcite / G. Cailleau, E.P. Verrecchia, O. Braissant, L. Emmanuel // *Sedimentology*. – 2009. – V. 56. – P. 1858–1875.
20. Jones B. Microbes in caves: agents of calcite corrosion and precipitation // *Geological Society Special Publication* № 336. Tufas and Speleothems: Unravelling the microbial and physical controls. – London: Geological Society, 2010. – P. 7–30.
21. Техногенное отложение биокарбонатов и экспериментальное их образование / Л.В. Леонова, С.С. Потапов, Л.Ю. Кузьмина, О.Я. Червяцова, С.П. Главатских, А.С. Рябова // *Минералогия техногенеза*. – 2014. – № 15. – С. 113–129.
22. Burford E.P., Hillier S., Gadd G.M. Biomineralization of Fungal Hyphae with Calcite (CaCO₃) and Calcium Oxalate Mono- and Dihydrate in Carboniferous Limestone Microcosms // *Geomicrobiology Journal*. – 2006. – V. 23. – № 8. – P. 599–611.
23. Bindschedler S., Cailleau G., Verrecchia E. Role of Fungi in the Biomineralization of Calcite // *Minerals*. – 2016. – V. 6. – № 2. – P. 41.
24. Interactions of fungi with concrete: Significant importance for bio-based self-healing concrete / J. Luo, X. Chen, J. Crump, H. Zhou, D.G. Davies, G. Zhou, N. Zhang, C. Jin // *Construction and Building Materials*. – 2018. – V. 164. – P. 275–285.
25. Gadd G.M. Fungi, Rocks, and Minerals // *Elements*. – 2017. – V. 13. – № 3. – P. 171–176.
26. Biogenesis of secondary mycogenic minerals related to wall paintings deterioration process / N. Unković, S. Erić, K. Šarić, M. Stupar, Ž. Savković, S. Stanković, O. Stanojević, I. Dimkić, J. Vukojević, M.L. Grbić // *Micron*. – 2017. – V. 100. – P. 1–9.

Поступила 05.05.2018 г.

Информация об авторах

Новоселов А.А., аспирант кафедры физической географии и экологии Института наук о Земле Тюменского государственного университета.

Константинов А.О., специалист Научно-образовательного центра «Геология нефти и газа» Тюменского индустриального университета.

UDC 549.74

CARBONATE CRUSTS ON FACADES OF BUILDINGS OF TYUMEN: OCCURENCE AND DIVERSITY

Andrey A. Novoselov¹,
mr.andreygeo@mail.ru

Alexander O. Konstantinov²,
konstantinov.alexandr72@gmail.com

¹ University of Tyumen,
2, Osipenko Street, Tyumen, 625000, Russia.

² Tyumen Industrial University,
56, Volodarsky Street, Tyumen, 625000, Russia.

Relevance. Carbonate crusts, outgrowths and efflorescences, formed on the facades of various buildings and structures due to components leaching from building materials, such as cement, concrete, limestone, are the most common type of technogenic mineral formation in urban environment. Unlike the unstable stalactites and stalagmites, which are formed only under certain conditions, and the period of existence, as a rule, is limited, such formations are widespread. Development of carbonate crusts, outgrowths and efflorescences on the facades of buildings not only indicates destruction of the bonding components of building structures, but also has a negative impact on aesthetic appeal of urban architecture. Rigid calcite formations fill microcracks and surface irregularities of facing materials, such as granite, which leads to intensification of destruction of natural materials and requires expensive cleaning of facades. Despite the obvious urgency of the problem, there are not many studies devoted to carbonate neoplasms on various buildings and structures.

The main aim of the research is to investigate the peculiarities of mineral composition, structure and possible mechanisms for formation of carbonate cores and filaments generated on the facades of buildings and structures of the city of Tyumen under various conditions, and to identify the factors contributing to this phenomenon.

The methods: identification and systematization of objects of urban architecture subject to formation of carbonate, crusts, outgrowths and efflorescence; study of structural features of the most representative samples of carbonate neoplasms in transparent sections, using scanning electron microscope; determination of gross mineral composition of tumors (X-ray analysis).

The results. The carried out research shown that carbonate cortices and sinters essentially differ in features of structure, mineral structure and probable mechanisms of formation depending on a concrete site. The crusts developing on vertical and horizontal surfaces are clearly divided: the first are flat, thin enough and have a layered structure, the latter are dense and are characterized by a globular structure. Development of carbonate formations probably occurs with significant participation of living organisms. Biogenic and chemogenic processes of calcite precipitation occur synchronically. There are no relationships between the age or location of the studied objects and the intensity of these processes; that is why the constructional particular qualities of buildings and construction materials are the most significant factors.

Key words:

Carbonate crusts, carbonate neoformations, technogenic speleothems, mineral neoformation, authigenic mineral formation.

REFERENCES

1. Tittarelli F., Moriconi G., Bonazza A. Atmospheric deterioration of cement plaster in a building exposed to a urban environment. *Journal of Cultural Heritage*, 2008, vol. 9, no. 2, pp. 203–206.
2. Amoroso G.G., Fassina V. *Stone decay and conservation: atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection*. Amsterdam; New York, Elsevier, 1983. 453 p.
3. Perez-Monserrat E.M., de Buergo M.A., Gomez-Heras M., Muriel M.J.V., Gonzalez R.F. An urban geomonumental route focusing on the petrological and decay features of traditional building stones used in Madrid, Spain. *Environmental Earth Sciences*, 2013, vol. 69, no. 4, pp. 1071–1084.
4. Christaras B. Durability of building stones and weathering of antiquities in Crete/Greece. *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, 1991, vol. 44, no. 1, pp. 17–25.
5. Sabbioni C., Zappia G., Riontino C., Blanco-Varela M.T., Aguilera J., Puertas F., Van Balen K., Toumbakari E.E. Atmospheric deterioration of ancient and modern hydraulic mortars. *Atmospheric Environment*, 2001, vol. 35, no. 3, pp. 539–548.
6. Török Á. Surface strength and mineralogy of weathering crusts on limestone buildings in Budapest. *Building and Environment*, 2003, vol. 38, no. 9–10, pp. 1185–1192.
7. Dow C., Glasser F.P. Calcium carbonate efflorescence on Portland cement and building materials. *Cement and Concrete Research*, 2003, vol. 33, no. 1, pp. 147–154.
8. Alves C. «White» Crusts on Recent Buildings. *Materials Science Forum*, 2010, vol. 636–637, pp. 1300–1305.
9. Novoselov A.A. Singer carbonate technogenic mineral formations of the Tyra river embankment: development conditions, structure features and indication potential. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 4, pp. 46–54. In Rus.
10. Flores-Colen I., de Brito J., de Freitas V.P. Stains in facades' rendering – Diagnosis and maintenance techniques' classification. *Construction and Building Materials*, 2008, vol. 22, no. 3, pp. 211–221.
11. Moropoulou A., Tsiourva Th., Bisbikou K., Tsantila V., Biscontin G., Longega G., Groggia M., Dalaklis E., Petritaki A. Evaluation of cleaning procedures on the facades of the Bank of Greece historical building in the center of Athens. *Building and Environment*, 2002, vol. 37, no. 7, pp. 753–760.
12. Auras M., Beer S., Bundschuh P., Eichhorn J., Mach M., Scheuvs D., Schorling M., von Schumann J., Snethlage R., Weinbruch S. Traffic-related immissions and their impact on historic buildings: implications from a pilot study at two German cities. *Environmental Earth Sciences*, 2013, vol. 69, no. 4, pp. 1135–1147.
13. Graue B., Siegesmund S., Oyhantcabal P., Naumann R., Licha T., Simon K. The effect of air pollution on stone decay: the decay of the Drachenfels trachyte in industrial, urban, and rural environ-

- ments—a case study of the Cologne, Altenberg and Xanten cathedrals. *Environmental Earth Sciences*, 2013, vol. 69, no. 4, pp. 1095–1124.
14. Kazdym A.A. Prirodnye i tekhnogennye obrazovaniya kaltsita – nateki i speleotemy: genezis, morfologiya, mikrostroenie [Natural and man-made formation of calcite – sinters and shelfstones: genesis, morphology, microstructure]. *Mineralogiya tekhnogeneza*, 2007, vol. 8, pp. 269–287.
 15. Kazdym A.A., Chigova A.A., Astachov M.I. New man-caused carbonate formations on the concrete surfaces of the Nerl-river bridge. *Mineralogiya tekhnogeneza*, 2005, vol. 6, pp. 32–39. In Rus.
 16. Potapov S.S., Parshina N.V., Maximovich N.G., Naumov V.A. The technogenic speleothems. *Mineralogiya tekhnogeneza*, 2005, vol. 6, pp. 12–22. In Rus.
 17. Kendall A.C., Broughton P.L. Origin of fabrics in speleothems composed of columnar calcite crystals. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1978, vol. 48, no. 2, pp. 519–538.
 18. Forti P. Biogenic speleothems: an overview. *International Journal of Speleology*, 2001, vol. 30, no. 1, pp. 39–56.
 19. Cailleau G., Verrecchia E.P., Braissant O., Emmanuel L. The biogenic origin of needle fibre calcite. *Sedimentology*, 2009, vol. 56, pp. 1858–1875.
 20. Jones B. Microbes in caves: agents of calcite corrosion and precipitation. *Geological Society Special Publication № 336. Tufas and Speleothems: Unravelling the microbial and physical controls*. London, Geological Society, 2010, pp. 7–30.
 21. Leonova L.V., Potapov S.S., Kuz'mina L.Yu., Cherviatsova O.Ya., Glavatskikh S.P., Riabova A.S. The technogenic sediments of biokarbonates and their experimental formation. *Mineralogiya tekhnogeneza*, 2014, no. 15, pp. 113–129. In Rus.
 22. Burford E.P., Hillier S., Gadd G.M. Biomineralization of Fungal Hyphae with Calcite (CaCO₃) and Calcium Oxalate Mono- and Dihydrate in Carboniferous Limestone Microcosms. *Geomicrobiology Journal*, 2006, vol. 23, no. 8, pp. 599–611.
 23. Bindschedler S., Cailleau G., Verrecchia E. Role of Fungi in the Biomineralization of Calcite. *Minerals*, 2016, vol. 6, no. 2, pp. 41.
 24. Luo J., Chen X., Crump J., Zhou H., Davies D.G., Zhou G., Zhang N., Jin C. Interactions of fungi with concrete: Significant importance for bio-based self-healing concrete. *Construction and Building Materials*, 2018, vol. 164, pp. 275–285.
 25. Gadd G.M. Fungi, Rocks, and Minerals. *Elements*, 2017, vol. 13, no. 3, pp. 171–176.
 26. Unković N., Erić S., Šarić K., Stupar M., Savković Š., Stanković S., Stanojević O., Dimkić I., Vukojević J., Grbić M.L. Biogenesis of secondary mycogenic minerals related to wall paintings deterioration process. *Micron*, 2017, vol. 100, pp. 1–9.

Received: 05 May 2018.

Information about the authors

Andrey A. Novoselov, postgraduate, University of Tyumen.

Alexander O. Konstantinov, specialist, Tyumen Industrial University.

УДК 551.510:630*561.24

ТРЕНДЫ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В ПЛОТНОСТИ ГОДИЧНЫХ КОЛЕЦ

Бондаренко Светлана Леонидовна¹,
bond_sl@mail.ru

Устинова Ирина Георгиевна²,
igu@tpu.ru

¹ Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3.

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

Актуальность исследования обусловлена необходимостью сохранности лесных зон и развития лесной индустрии в целом.

Цель: использование многолетних трендов исследуемых характеристик: плотности годовых колец, изменений общего содержания озона в атмосфере и индекса аридности де Мортон для оценки климатических изменений; разложение дендрохронологического сигнала на компоненты, связанные с отдельными факторами.

Объекты: временные ряды общего содержания озона в атмосфере, плотность годовых колец и индекс аридности де Мортон.

Методы: анализ временных рядов, спектральный сингулярный анализ (метод «Гусеница», F-критерий).

Результаты. Был выполнен анализ дендрохронологических и климатических данных в двух численных экспериментах (Data Mining). Это позволило получить информацию для прогноза условий годового прироста хвойных и связать отдельные компоненты дендрохронологического сигнала с воздействием определенных факторов (температура, осадки, ультрафиолет-В радиация или УФ-В и др.). Использование метода «Гусеница» в сочетании с предварительно выполненным факторным анализом дисперсии дендрохронологических рядов помогает выделить климатическую и УФ-В чувствительную (радиационную) компоненты в отдельные временные ряды. Мы можем использовать полученные компоненты для долгосрочного прогнозирования плотности древесины. Сигналы УФ-В радиации (общего содержания озона) и климатический – для реконструкции и прогноза атмосферных характеристик (общего содержания озона, индекса аридности де Мортон). Уравнения нелинейных трендов максимальной плотности годовых колец, общего содержания озона, индекса аридности де Мортон также позволяют получить достоверный прогноз условий формирования годовых колец и плотности древесины, но на меньший период, так как в них не учитывается цикличность климатических процессов.

Ключевые слова:

Временной ряд, тренд, прогнозирование, дендрохронологический метод, сингулярный спектральный анализ.

Введение

Засушливость и повышение среднегодовых температур окружающей среды, снижение уровня стратосферного озона с последующим повышением ультрафиолет-В (УФ-В) радиации в разной степени влияют на рост деревьев и состояние лесов. Прогнозирование и оценка условий формирования стволовой древесины хвойных деревьев могут быть полезны для сохранности лесных зон и развития лесной индустрии [1, 2].

Климат можно оценивать по индексу аридности де Мортон (ИМ) [3]. Этот параметр учитывает одновременно влияние влаги и тепла на рост деревьев. Таким образом, мы можем сократить число исследуемых факторов, влияющих на формирование древесины. Сеть станций наблюдений радиационного режима атмосферы – общего содержания озона (ОСО) и УФ-В радиации, малочисленна, а временные ряды непродолжительны. Поэтому для продления (реконструкции) временных рядов в прошлое используются дендрохронологический метод и дендрохронологические характеристики, а именно максимальная плотность годовых колец [4].

Изменения природных факторов проявляются в трендах, амплитуде и периодах колебаний [5]. Трендом называют неслучайную функцию, кото-

рая формируется под действием общих или долгосрочных тенденций, влияющих на временной ряд. Кроме того, существует понятие о тренде временного ряда плотности годовых колец как о возрастной кривой, связанной с особенностями отклика деревьев на изменения условий роста в зависимости от стадии развития [6]. Поэтому в представлении о трендах в климатических исследованиях необходимо отличать тренд от тенденции временного ряда. Тренд – это частный случай тенденции. Под трендом понимают основную закономерность в развитии случайного процесса (математическое ожидание случайного процесса). В отличие от тренда, тенденция ряда может образовывать циклы. Нередко в качестве основной тенденции временного ряда принимают его долгосрочную изменчивость [7].

Временные ряды, характеризующие радиационный (ОСО) и гидротермический (индекс аридности де Мортон ИМ) режимы содержат многолетние тренды. Проблема заключается в том, чтобы разделить влияние факторов в общем отклике (дендрохронологическом сигнале), выделить отдельно временные ряды, соответствующие откликам деревьев на воздействие УФ-В радиации и откликам на изменения ИМ. Применение метода

спектрального сингулярного анализа (Caterpillar-SSA или «Гусеница») позволяет решить эту проблему. Несмотря на то, что в России (Санкт-Петербург) метод Caterpillar-SSA разработан довольно давно, его применение все еще находится в стадии освоения, хотя и позволяет получить оригинальные результаты [8–13].

Плотность годовых колец, основная характеристика структуры древесины, используется в дендрохронологических и климатологических исследованиях более 30 лет. К сожалению, измерения плотности годовых колец – трудоемкий процесс, требующий дорогостоящей аппаратуры, в настоящее время базы данных новыми данными полноценно не пополняются.

Использование дендрохронологического метода для восполнения недостающих климатических данных сопряжено с определенными сложностями: сопоставление характеристик разных по своей природе процессов, различия по продолжительности, цикличности и чувствительности временных рядов.

Цель данной работы – оценка многолетних трендов исследуемых характеристик: плотности годовых колец (структура годовых колец), изменений общего содержания озона в атмосфере (влияние УФ-В радиации) и индекса аридности де Мортон (климатические условия).

Методика

Решение задачи идентификации параметров временного ряда [14] связано с поиском характеристики параметров реальной системы, породившей исследуемый временной ряд в прошлом и составлением прогноза поведения временного ряда в будущем [15, 16].

Дендрохронологические временные ряды представляют собой усредненную максимальную плотность древесины кольца ствола N деревьев. Кольцо растет в течение теплого периода года, потом рост останавливается, за счет этого формируется визуально обнаруживаемая граница кольца, что и позволяет датировать изменения. Поэтому характеристики годичного кольца рассматриваются на временной шкале ряда среднемесячных или суммарных за теплый период значений исследуемых параметров. Существует большой набор дендрохронологических характеристик: ширина и плотность годовых колец, содержание микроэлементов или изотопов в годичных кольцах и др. Мы будем рассматривать максимальную плотность годовых колец (ПГК).

На ПГК действует множество факторов, отклики дерева на них обычно представляют в виде линейно-агрегативной модели [6]:

$$\text{ПГК}(t) = A(t) + C(t) + D(t) + E(t),$$

где $A(t)$ – тренд, вызванный физиологическими особенностями роста дерева; $C(t)$ – воздействие климатических факторов; $D(t)$ – другие природные воздействия; $E(t)$ – случайная составляющая; t – время.

Для прогноза условий роста деревьев желательно разделить дендрохронологический сигнал на отдельные составляющие. Такая делимость возможна при использовании методов анализа временных рядов, в частности сингулярного спектрального анализа. Метод позволяет разложить на компоненты даже слабо разделимые ряды. В основе метода лежит идея создания псевдоповторяемости временного ряда за счет смещения исходного ряда относительно него самого. Особенность использования метода Caterpillar-SSA состоит в том, что он позволяет анализировать данные временного ряда, не зная заранее периодичности и аналитической формы тренда этого ряда [17].

Временной ряд ПГК можно представить в виде тренда и суммы главных компонент, содержащих отклик дерева на изменения ОСО в атмосфере, интегральный отклик на климатический сигнал (индекс аридности де Мортон, характеризующий соотношение температуры и осадков) и остаточной компоненты, характеризующей отклики дерева на другие факторы (например, состояние почвы или продолжительность жизни хвои). Тренд формируется под действием общих многолетних тенденций, влияющих на ПГК природных факторов, и также может содержать низкочастотную составляющую.

В последнее время в научных исследованиях, в том числе связанных с изучением климата по дендрохронологическим данным, используются технологии Data Mining [18]. Такой подход позволяет ориентироваться в многочисленных этапах предварительной обработки данных и анализа.

В основе интеллектуального анализа (Data Mining) лежит предположение, что в дендрохронологическом сигнале содержится информация (временные ряды) о воздействии различных факторов на годичный прирост и что эту информацию можно ранжировать по степени корреляции с выбранным фактором и проценту объясненной дисперсии дендрохронологических данных. На рис. 1 приведена схема, из которой видно, что результатом DataMining является создание прогнозных моделей временных рядов.

Тренды временного ряда

Статистический прогноз на основе систематической составляющей временного ряда основан на экстраполяции, то есть предполагается, что параметры модели тренда сохраняются до прогнозируемого момента времени. Такую модель можно применять только к однородным процессам, числовые значения которых определяются постоянным набором причин [19]. Изменения ПГК, ОСО, температуры и осадков можно отнести к однородным временным рядам.

Приведем пример долгосрочного прогноза.

Пусть имеется временной ряд $y(t) = \varphi(t) + \xi(t)$, где $\varphi(t)$ – тренд временного ряда, $\xi(t)$ – случайная составляющая, $M[\xi(t_i)] = 0$, $i = 1, N$, $D[\xi(t_i)] = \sigma^2$. Последовательность значений $y(t_1), y(t_2), \dots, y(t_N)$ нам



Рис. 1. Блок-схема интеллектуального анализа (Data Mining)

Fig. 1. Block diagram of Data Mining

известна. Задача состоит в выделении тренда $\varphi(t)$ временного ряда $y(t)$.

Для решения задачи необходимо выбрать вид функции $\varphi(t)$. Чаще всего на практике используются следующие функции:

- линейная $\varphi(t)=a_0+a_1t$;
- полиномиальная $\varphi(t)=a_0+a_1t+a_2t^2+...a_nt^n$;

- экспоненциальная $\varphi(t)=e^{a_0+a_1t}$;
- степенная $\varphi(t)=a_0t^{a_1}$.

Для выделения тренда используем метод наименьших квадратов, исходя из условия:

$$Q = \sum_{i=1}^N [y_i - \varphi(t_i)]^2 \Rightarrow \min_{a_j} \quad (1)$$

где $j=0,1$ в линейной, экспоненциальной и степенной модели тренда и $j=0,n$ в полиномиальной модели тренда. Продифференцировав (1) по a_j , получаем систему нормальных уравнений, из которой ищутся параметры тренда.

Для оценки точности подобранной трендовой модели используется стандартный коэффициент детерминации [20]:

$$R^2 = \delta_y^2 / \delta_y^2,$$

где $\delta_y^2 = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / N$ – дисперсия теоретических данных, полученных по трендовой модели;

$\delta_y^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 / N$ – дисперсия эмпирических данных.

Трендовая компонента временного ряда

Сингулярный спектральный анализ Caterpillar-SSA можно применять при исследовании стационарных и циклических рядов. Временные ряды ПГК, ОСО, температуры и осадков можно отнести и к тем и другим.

Основой метода Caterpillar-SSA является преобразование одномерного временного ряда в матрицу. Матрица формируется последовательным сдвигом рядов в 1 лаг. Чем длиннее серия, тем больше размер матрицы. Чем длиннее серия, тем больше число компонентов в вариантах разложения и сравнения. Программа «Caterpillar» обеспечивает визуализацию: принятия решений для факторного анализа, корреляционных матриц, периодограмм серий и компонентов, декомпозиции и суммирования компонентов, векторного и рекурсивного прогнозирования [21, 22]. Используя Caterpillar-SSA, временные ряды ПГК можно представить суммой колебаний различной периодичности и амплитуды. Основные компоненты разложения анализируются и затем суммируются в комбинации, определенной по результатам факторного анализа. Первая компонента временного ряда индексов, как правило, представляет собой долгосрочный тренд (если тренд не был удален на этапе подготовки данных).

Если используются абсолютные значения характеристик, то одна компонента составляет 99 % от всего ряда. Возможно, это связано с отсутствием сильной разделимости компонент временного ряда в абсолютных значениях, вызванной близкими значениями собственных чисел компонент [23]. Поэтому используются стандартизованные ряды [24].

Результаты

Рассмотрим результаты численных экспериментов, приведенные на рис. 2–4.

Период пересечения данных всех временных рядов 1-го численного эксперимента – с 1932 по 2007 гг. Характеристика периода – значимые

тренды в данных, характеризующих ИМ и УФ-В (ОСО). Рассматривалась группа чувствительных к УФ-В временных рядов ПГК.

Период пересечения данных всех временных рядов 2-го численного эксперимента – с 1932 по 1974 гг. Характеристика периода – отсутствие значимых трендов в данных, характеризующих ИМ и УФ-В (ОСО). Рассматривалась группа чувствительных к УФ-В (ОСО) и климатическим изменениям (ИМ) временных рядов ПГК.

Временной ряд ПГК

Рассматривается временной ряд, представляющий собой региональную хронологию изменений максимальной плотности годовых колец для территории Альпийского хребта Франции и Швейцарии. Для получения продолжительного ряда усреднялись данные 160 серий ПГК деревьев, чувствительных к воздействию УФ-В радиации; из серий удалялись многолетние линейные тренды; в анализе использовались индексы, нормированные относительно среднего значения ряда.

Истинное значение плотности древесины кольца в 2007 г. равно 0,03699, тогда как значение плотности по представленной модели равно 0,03674. Разность между истинным значением параметра и расчетным составляет 0,00025.

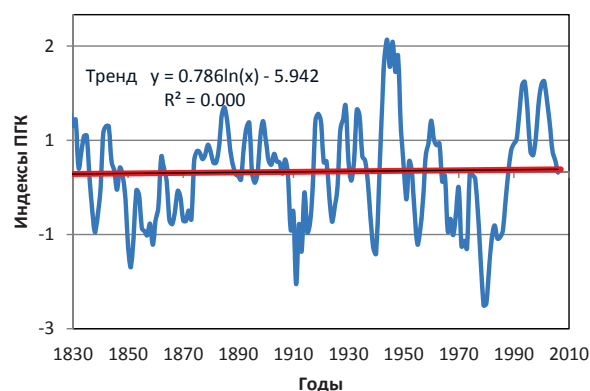


Рис. 2. Временной ряд с 1826 по 2007 гг. нормированной на среднее значение плотности годовых колец (синяя линия) и его логарифмическая аппроксимация (красная линия)

Fig. 2. Time series from 1826 to 2007 which was normed on the mean value of the density of annual rings (blue line) and its logarithmic approximation (red line)

Проверим значимость полученного уравнения тренда по F-критерию [25] на пятипроцентном уровне значимости. Вычисляем необходимые суммы квадратов по формулам:

- общая сумма квадратов

$$Q = \sum_{i=1}^N y_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N y_i \right)^2}{N} = 116,5332;$$

- остаточная сумма квадратов

$$Q_e = \sum_{i=1}^N (y(t_i) - \bar{y})^2 = 0,081912,$$

где $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}$ – выборочное среднее.

Тогда

$$Q_R = Q - Q_e = 116,45129$$

и

$$F = \frac{Q_R(N-m)}{Q_e(m-1)} = \frac{116,45129(181-2)}{0,081912} > F_{0,05;1;179} = 3,84$$

(m – число оцениваемых параметров).

В рассматриваемом выражении $m=2$, и, следовательно, полученное уравнение значимо.

Общее содержание озона в единицах Добсона (е.Д.) в 2011 г. равно 319,728 е.Д. Общее содержание озона в соответствии с полученной моделью тренда равно 320,941 е.Д. Разность между истинным значением и оценкой равна 1,214 е.Д. Общая сумма квадратов

$$Q = \sum_{i=1}^N y_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N y_i\right)^2}{N} = 5155,028 \text{ е.Д.},$$

остаточная сумма квадратов

$$Q_e = \sum_{i=1}^N (y(t_i) - \bar{y})^2 = 4397,238 \text{ е.Д.}$$

Тогда

$$Q_R = Q - Q_e = 757,790 \text{ е.Д.}$$

$$F = \frac{Q_R(N-m)}{Q_e(m-1)} = \frac{757,7903(79-2)}{4397,238} = 13,27 > F_{0,05;1;79},$$

следовательно, полученное уравнение значимо.

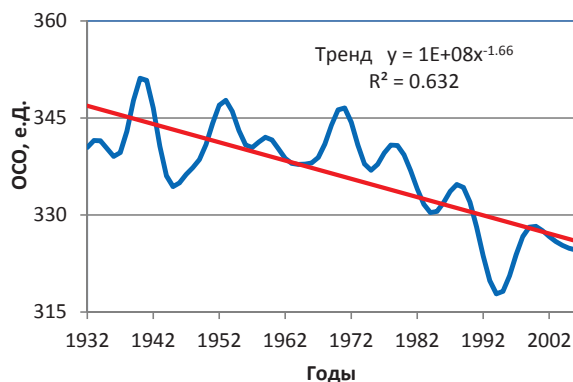


Рис. 3. Временной ряд с 1932 по 2007 гг. общего содержания озона (синяя линия) и его степенная аппроксимация (красная линия)

Fig. 3. Time series from 1932 to 2007 of total ozone (blue line) and its power-law approximation (red line)

Временной ряд ИМ

Временной ряд ИМ отражает одновременное воздействие на дендрохронологические данные двух факторов: температуры и влажности. Значения ИМ приводятся в мм/град, также могут использоваться нормированные (безразмерные) индексы ИМ.

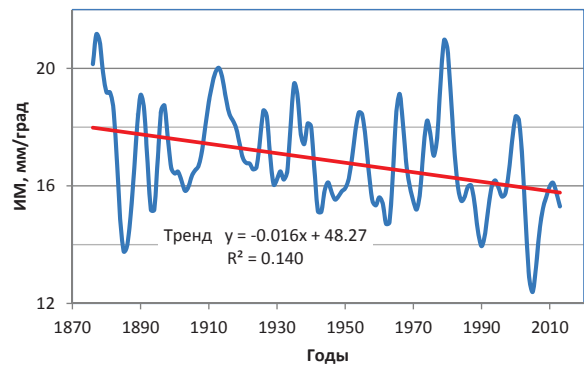


Рис. 4. Временной ряд (1876–2006 гг.) индексов аридности де Мортон (синяя линия) и его тренд. Линейная аппроксимация представлена красной линией

Fig. 4. Time series (1876–2006) of the De Martonne aridity index (blue line) and its trend. Linear approximation is represented by the red line

Индекс аридности лучше всего описывается с помощью экспоненциального тренда. Истинное значение индекса аридности на 2014 г. равно 15,3455 мм/град, найденное по экспоненциальному тренду равно 14,5344 мм/град. Разность составляет 0,8110 мм/град. Общая сумма квадратов

$$Q = \sum_{i=1}^N y_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N y_i\right)^2}{N} = 394,6728 \text{ мм/град},$$

остаточная сумма квадратов

$$Q_e = \sum_{i=1}^N (y(t_i) - \bar{y})^2 = 280,5727 \text{ мм/град.}$$

Тогда

$$Q_R = Q - Q_e = 114,1001 \text{ мм/град.}$$

$$F = \frac{Q_R(N-m)}{Q_e(m-1)} = \frac{114,1001(138-2)}{280,5727} = 55,307 > F_{0,05;1;136},$$

следовательно, полученное уравнение значимо.

Для второго численного эксперимента (рис. 5) использовались данные 160 серий ПГК для территории Швейцарии. Данные были разделены на две группы: чувствительные к УФ-В и чувствительные к изменениям климата.

Согласно таблице, на рис. 5 представлены долгопериодные тренды и главные компоненты усредненных по группам 1 (а) и 2 (б) рядов ПГК. Разложение по 50 компонентам (половина численности рядов ПГК) в программе Caterpillar. В группе деревьев, чувствительных к УФ-В (ОСО) воздействию, первая компонента представляет собой долгопериодный тренд и составляет 18 %, УФ-В сигнал – 38 % (2–4, 19 компоненты разложения) усредненного по группе ПГК ряда. Для группы деревьев, чувствительных к изменениям климата, первая компонента (тренд) составляет 17 %, а климатический сигнал – 61 % (2–8, 19 компоненты усредненного по группе ряда).

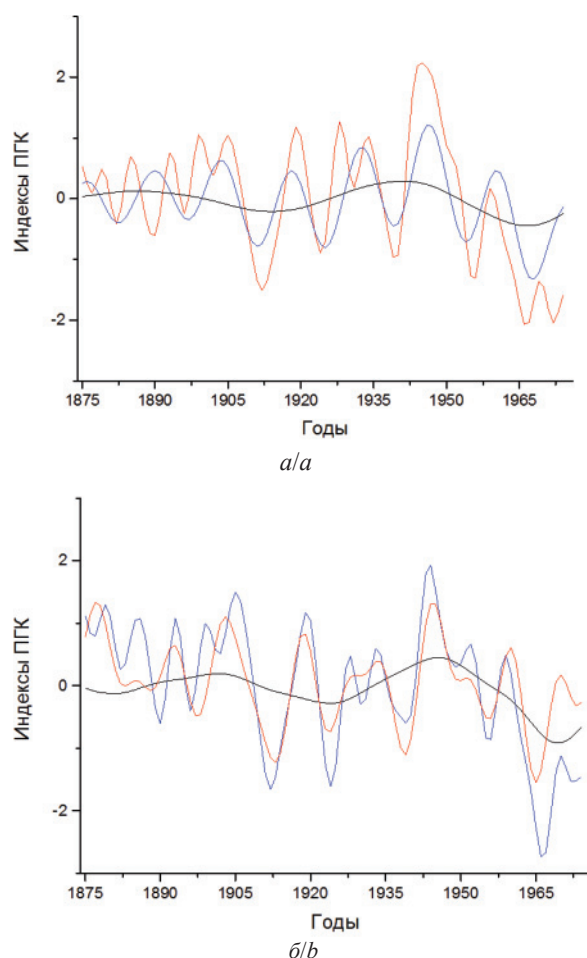


Рис. 5. Разложение методом Caterpillar-SSA временных рядов нормированной на среднее плотности годовичных колец, чувствительных к: а) УФ-В воздействию (ОСО); б) климатическим изменениям ИМ, на компоненты согласно таблице: дендрохронологические сигналы в ПГК чувствительные к УФ-В радиации – красная линия, к климату – синяя линия, долгосрочные тенденции – черная линия

Fig. 5. Decomposition (using the Caterpillar method) of time series normed on the mean value of the density of annual rings sensitive to: a) UV-B effects (TOC); b) climatic changes (IDM), into components according to the table: a dendrochronological signal in MXD (maximum tree-ring density) of responsive to UV-B trees is shown by the red line; a climatic signal is shown by the blue line; long-term trends in the time series are shown by the black lines (a, b)

Рис. 5 показывает цикличность откликов деревьев на изменения экологических факторов различной природы. Цикличность в долгосрочных тенденциях связана с чередованием благоприятных и неблагоприятных условий роста деревьев.

Рис. 6 иллюстрирует верификацию разложения временного ряда ПГК, чувствительного к УФ-В фактору по данным временного ряда ПГК с 1826 по 2007 гг. Прогноз (верификация данных разложения) выполнен в программе Caterpillar-SSA v. 3.40.

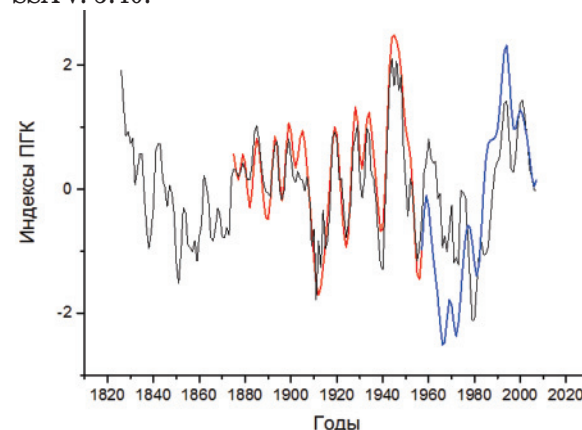


Рис. 6. Верификация (синяя линия) временного ряда нормированной на среднее плотности годовичных колец, чувствительных к УФ-В воздействию (красная линия), в сравнении с более продолжительным рядом ПГК с 1826 по 2007 гг. (черная линия)

Fig. 6. Verification (blue line) of the time series normalized to the mean value annual density of rings sensitive to UV-B effect (the red line) in comparison with a more longer time series of MXD from 1826 to 2007 (black line)

Таблица. Распределение главных компонент в группе столетних рядов хронологий плотности. Колонка с данными по первой группе представляет главные компоненты чувствительных к УФ-В деревьев, колонка с данными по второй группе – чувствительных к климатическим изменениям деревьев. Дисперсия откликов на изменение УФ-В оценивалась по данным ОСО. Суммарный процент общей дисперсии откликов ПГК деревьев на изменения ИМ и ОСО в обеих группах составляет 70 %

Table. Distribution of main components in the group of century series of density chronologies. The column with data of the group 1 represents the main components of trees, sensitive to the UV-B, the column with the data of the group 2 represents the main components of trees, sensitive to climatic changes. The dispersion of responses to the change in UV-B was estimated by the data of the total ozone content (TOC). The cumulative percentages of general dispersion to changes the De Martonne aridity index (IDM) and TOC in both groups is 70 %

Фактор Factor	% общей дисперсии % /general variance группа/group	
	1	2
1	38,03 (ОСО)	60,7 (ИМ)
	38,03 (ТОС)	60,7 (IDM)
2	26,97 (ИМ)	8,5 (ОСО)
	26,97 (IDM)	8,5 (ТОС)

Обсуждение результатов

В дендрохронологии тренд характеристик годовичных колец равнозначен понятию «возрастная кривая». Это означает, что свойства дерева и характеристики годовичных колец изменяются с возрастом. Возрастную кривую принято удалять из данных. Особенно это важно для характеристики ширины годовичного кольца, для ПГК – в меньшей степени. Для климатических параметров тренды содержат часть дозы воздействия УФ-В радиации

или количество градусов снижения или повышения температуры и т. д. Таким образом, удаляя тренды из временного ряда мы уменьшаем или увеличиваем степень воздействия внешнего фактора. Нужно ли убирать тренды из временных рядов для реконструкции климатических параметров? Так, на этапе поиска корреляций предварительной обработки данных численного эксперимента 1 из временных рядов ПГК были удалены линейные тренды. В период с трендом изменений ОСО, близким к нулю, корреляция плотности годовых колец и общего содержания озона была умеренной. Далее, когда тенденция снижения общего содержания озона усилилась, мы ожидали, что корреляция между параметрами возрастет до высокой. Однако при удалении тренда из временных данных ПГК корреляция между ОСО и ПГК напротив практически отсутствовала. В этом случае можно предположить ошибку в алгоритме обработки данных. При сохранении трендов в данных ПГК предполагаемая закономерность сохранялась и усиливалась. Поэтому в численном эксперименте 1 тренды из временных рядов ОСО не удалялись.

Временные ряды исследуемых характеристик имеют нелинейные тренды, что соответствует сложившимся модельным представлениям [26, 27].

Временные ряды с откликами деревьев на изменения условий окружающей среды содержат тренды и главные компоненты, указывающие на циклическую природу климатических и радиационных процессов, а также на заметные временные сдвиги между ними.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов Д.А. Влияние лесохозяйственных воздействий и состава насаждений на анатомические показатели и плотность древесины сосны и ели // Лесной вестник. – 2016. – № 4. – С. 15–19.
2. Данилов Д.А., Скупченко В.Б. Изменения в строении древесины сосны и ели на анатомическом уровне в древостоях, пройденных рубками ухода и комплексным уходом // Лесной журнал. – 2014. – № 5. – С. 70–88.
3. Projected and Observed Aridity and Climate Change in the East Coast of South India under RCP 4.5. / A. Ramachandran, D. Praveen, R. Jaganathan, K. Palanivelu // The Scientific World Journal. – 2015. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2015/169761> (дата обращения 05.04.2018).
4. Зуев В.В., Бондаренко С.Л. Исследование озоносферы методами дендрохронологии. – Томск: Изд-во СОРАН, 2007. – 168 с.
5. Intra-annual density fluctuations in tree rings: how, when, where, and why? / V. de Micco, F. Campelo, M. de Luis, A. Bräuning, M. Grabner, G. Battipaglia, P. Cherubini // IAWA Journal. – 2016. – V. 37. – № 2. – P. 232–259.
6. Тишин Д.В. Дендрэкология (методика древесно-кольцевого анализа). – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 36 с. URL: http://dspace.kpfu.ru/xmlui/bitstream/handle/net/21965/02_82_000873.pdf (дата обращения 05.04.2018).
7. Kerry A.E. What we know about climate change. – Boston: MIT Press, 2012. – 96 p.
8. Шишов В.В., Попкова М.И., Тычков И.И. Нелинейное оценивание дендроклиматических данных и его применение для территории Сибири. – Красноярск: ООО рпб «Амальгама», 2016. – 128 с.

Заключение

Интеллектуальный анализ дендрохронологических и климатических данных (Data Mining) позволяет получить информацию для прогноза условий годичного прироста хвойных и связать отдельные компоненты дендрохронологического сигнала с воздействием определенных факторов (температура, осадки, УФ-В радиация и др.). Использование метода Caterpillar-SSA в сочетании с предварительно выполненным факторным анализом дисперсии дендрохронологических рядов, рассмотренным во втором численном эксперименте, помогает выделить эти компоненты в отдельные временные ряды. Мы можем использовать полученные компоненты для долгосрочного прогнозирования плотности древесины, а сигналы УФ-В (ОСО) и климатический – для реконструкции и прогноза атмосферных характеристик (ОСО, ИМ). Уравнения трендов ПГК, ОСО, ИМ, рассмотренные в первом численном эксперименте, также позволяют получить достоверный прогноз условий формирования годичных колец и плотности древесины, но на меньший период, так как в них не учитывается циклическость климатических процессов.

Исследование было выполнено в рамках государственной темы № АААА-А17-117013050038-7. Разработанная методика позволяет прогнозировать изменения климатического и радиационного режимов атмосферы на территориях для которых имеются необходимые данные и лесная растительность, в том числе и для Сибири.

9. Bondarenko S.L., Savchuk, D.A. Response of conifers to UV-B and climate in mountain areas // Global. J. Environ. Sci. Manage. – 2018. – № 4 (3) – P. 299–314.
10. Golyandina N., Korobeynikov A., Zhigljavsky A. Singular Spectrum Analysis with R. – Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 2018. – 272 p.
11. Long-term H₂O and CO₂ trends in conifer disc tree rings and meteorological parameters / B.G. Ageev, A.N. Gruzdev, S.L. Bondarenko, V.A. Sapozhnikova // Journal of Life Sciences. – 2013. – № 7. – P. 1002–1008.
12. Polukoshko S., Hilkevica G., Gonca V. Nonstationary Processes Studying Based on «Caterpillar»-SSA // Proc. of the 11th International Conference of Vibration Engineering and Technology of Machinery. – UK: University of Manchester, 2014. – V. 23. – P. 1002–1008.
13. Hassani H., Heravi S., Zhigljavsky A. Forecasting UK Industrial Production with Multivariate Singular Spectrum Analysis // The Journal of Forecasting. – 2013. – V. 32. – P. 395–408.
14. Кремер Н.И. Теория вероятностей и математическая статистика. – М.: ЮНИТИ, 2007. – 550 с.
15. Idrisov F.F., Konstantinova I.G. Identification of trends of time series for a random number of measurements // Russian Physics Journal. – 1999. – V. 42. – P. 379–384.
16. Anderson T.W. The Statistical Analysis of Time Series. – New York: John Wiley, 1971. – 751 p.
17. Golyandina N.E., Usevich K.D. 2D-extension of Singular Spectrum Analysis: algorithm and elements of theory // Matrix Methods: Theory, Algorithms, Applications. – Singapore: World Scientific, 2010. – P. 449–473.

18. Using Data Mining to Predict Soil Quality after Application of Biosolids in Agriculture / J. Cortet, D. Kocov, C. Ducobu, S. Džeroski, M. Debeljak, C. Schwartz // J. Environ. Qual. – 2011. – V. 40. – № 6. – P. 1972–1982.
19. Fritts H.C. Tree rings and climate. – New York: The Blackburn Press, 2001. – 582 p.
20. Афанасьева Т.В., Наместников А.М., Перфильева И.Г., Романов А.А. Прогнозирование временных рядов: нечеткие модели. – Ульяновск: УлГТУ, 2014. – 145 с.
21. Golyandina N., Zhigljavsky A. Singular Spectrum Analysis for Time Series. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. – 120 p.
22. De Carvalho M., Rua A. Real-time now casting the US output gap: Singular spectrum analysis at work // International Journal of Forecasting. – 2017. – V. 33. – № 1. – С. 185–198.
23. Box G.E.P., Jenkins G.M. Time Series Analysis: Forecasting and Control. – San Francisco: Holden Day, 1970. – 406 p.
24. Бахрушин В.Е. Методы оценивания характеристик нелинейных статистических связей // Системные технологии. – 2011. – Т. 2. – № 73. – С. 9–14.
25. Зуев В.В. Биоиндикация стратосферного озона. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. – 228 с.
26. Ross Sh.M. Introduction to probability and statistics for engineers and scientists. – San Diego: Harcourt Academic Press, 2000. – 578 p.
27. Параметры роста деревьев на основе модели Ваганова–Шашкина в Центральной Сибири / И.И. Тычков, М.И. Попкова, А.Н. Николаев, В.В. Шишов // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2015. – № 6 (50). – С. 40–52.

Поступила 18.10.2018 г.

Информация об авторах

Бондаренко С.Л., кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения Российской академии наук.

Устинова И.Г., кандидат технических наук, доцент школы базовой инженерной подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 551.510:630*561.24

TRENDS OF CLIMATIC CHANGES IN DENSITY OF YEAR RINGS

Svetlana L. Bondarenko¹,

bond_sl@mail.ru

Irina G. Ustinova²,

igu@tpu.ru

¹ Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 10/3, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia.

² National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the research is caused by the need to conserve forest zones and to develop forest industry.

The main aim of the research is to use long-term trends in characteristics under study such as density of annual rings, changes in total ozone in the atmosphere and the de Martonne aridity index for assessing climate change. In addition, another aim of the study is to decompose the dendrochronological signal into components associated with individual factors.

Objects of the research are time series of the total ozone content in the atmosphere, density of annual rings and the de Martonne aridity index.

Methods: time series analysis, spectral singular analysis (Caterpillar-SSA method), F-criterion.

Results. The authors have analyzed the dendrochronological and climatic data in two numerical experiments (Data Mining). This allowed obtaining the information for the forecast of annual growth of coniferous trees and linking the individual components of the dendrochronological signal with the influence of certain factors (temperature, precipitation, ultraviolet-B radiation, etc.). The use of the Caterpillar-SSA method in combination with previously made factor analysis of the dispersion of the dendrochronological series helps allocate climatic and sensitive to ultraviolet-B radiation components in separate time series. The obtained components can be used for long-term prediction of wood density. Ultraviolet-B radiation (total ozone content) and climate signal can be used for reconstruction and prediction of atmospheric characteristics (total ozone content, the de Martonne aridity index). Equations of nonlinear trends of maximum density of annual rings of coniferous trees, of total ozone content, of the de Martonne aridity index also allow obtaining a reliable prediction of the conditions of formation of annual rings and wood density, but for a shorter period, as they do not consider the cyclicity of climatic processes.

Key words:

Time series, trend, prediction, dendrochronological method, singular spectral analysis.

REFERENCES

1. Danilov D.A. The effect of silvicultural influences and forest stand structure of anatomic indicators and density of pine and spruce wood. *Forestry Bulletin*, 2016, no. 4, pp. 15–19. In Rus.
2. Danilov D.A., Skupchenko V.B. Changes in the Structure of Pine and Spruce on the Anatomical Level in the Stands Passed Cutting and Complex Care. *Lesnoy zhurnal*, 2014, no. 5, pp. 70–88. In Rus.
3. Ramachandran A., Praveen D., Jaganathan R., Palanivelu K. Projected and Observed Aridity and Climate Change in the East Coast of South India under RCP 4.5. *The Scientific World Journal*, 2015. Available at: <http://dx.doi.org/10.1155/2015/169761> (accessed 5 April 2018).
4. Zuev V.V., Bondarenko S.L. *Issledovanie ozonosfery metodami dendrokronologii* [Study of ozonosphere by dendrochronological method]. Tomsk, SORAN Publ., 2007. 168 p.
5. De Micco V., Campelo F., De Luis M., Bräuning A., Grabner M., Battipaglia G., Cherubini P. Intra-annual density fluctuations in tree rings: how, when, where, and why? *IAWA Journal*, 2016, vol. 37, no. 2, pp. 232–259.
6. Tishin D.V. *Dendroekologiya (metodika drevnesno-koltsevoogo analiza)*. Kazan, Kazan University Publ., 2011. 33 p. Available at: http://kpfu.ru/staff_files/F624353973/dendroecology.pdf (accessed 5 April 2018).
7. Kerry A.E. *What we know about climate change*. Boston, MIT Press, 2012. 96 p.
8. Shishov V.V., Popkova M.I., Tychkov I.I. *Nelineynoe otsenivanie dendroklimaticheskikh dannykh i ego primeneniye dlya territoriy Sibiri* [Nonlinear estimation of dendroclimatic data and its application to the territory of Siberia]. Krasnoyarsk, Amalgama Publ., 2016. 128 p.
9. Bondarenko S.L., Savchuk D.A. Response of conifers to UV-B and climate in mountain areas. *Global. J. Environ. Sci. Manage*, 2018, no. 4 (3), pp. 299–314.
10. Golyandina N., Korobeynikov A., Zhigljavsky A. *Singular Spectrum Analysis with R*. Berlin, Springer-Verlag Heidelberg, 2018. 272 p.
11. Ageev B.G., Gruzdev A.N., Bondarenko S.L., Sapozhnikova V.A. Long-term H₂O and CO₂ trends in conifer disc tree rings and meteorological parameters. *Journal of Life Sciences*, 2013, no. 7, pp. 1002–1008.
12. Polukoshko S., Hilkevica G., Gonca V. Nonstationary Processes Studying Based on «Caterpillar»-SSA. *Proc. of the 11th International Conference of Vibration Engineering and Technology of Machinery*. UK, University of Manchester, 2014. Vol. 23, pp. 1002–1008.
13. Hassani H., Heravi S., Zhigljavsky A. Forecasting UK Industrial Production with Multivariate Singular Spectrum Analysis. *The Journal of Forecasting*, 2013, vol. 32, pp. 395–408.
14. Kremer N.Sh. *Teoriya veroyatnostey i matematicheskaya statistika* [Probability theory and mathematical statistics]. Moscow, YUNITI Publ., 2007. 550 p.
15. Idrisov F.F., Konstantinova I.G. Identification of trends of time series for a random number of measurements. *Russian Physics Journal*, 1999, vol. 42, pp. 379–384.
16. Anderson T.W. *The Statistical Analysis of Time Series*. New York, John Wiley, 1971. 751 p.
17. Golyandina N.E., Usevich K.D. 2D-extension of Singular Spectrum Analysis: algorithm and elements of theory. *Matrix*

- Methods: Theory, Algorithms, Applications*. Singapore, World Scientific, 2010. pp. 449–473.
18. Cortet J., Kocev D., Ducobu C., Džeroski S., Debeljak M., Schwartz C. Using Data Mining to Predict Soil Quality after Application of Biosolids in Agriculture. *J. Environ. Qual.*, 2011, vol. 40, no. 6, pp. 1972–1982.
 19. Fritts H.C. *Tree rings and climate*. New York, The Blackburn Press, 2001. 582 p.
 20. Afanaseva T.V., Namestnikov A.M., Perfileva I.G., Romanov A.A. *Prognostirovanie vremennykh ryadov: nechetkie modeli* [Forecasting time series: fuzzy models]. Ulyanovsk, UIGTU Publ., 2014. 145 p.
 21. Golyandina N., Zhigljavsky A. *Singular Spectrum Analysis for Time Series*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2013. 120 p.
 22. De Carvalho M., Rua A. Real-time now casting the US output gap: Singular spectrum analysis at work. *International Journal of Forecasting*, 2017, vol. 33, no. 1, pp. 185–198.
 23. Box G.E.P., Jenkins G.M. *Time Series Analysis: Forecasting and Control*. San Francisco, Holden Day, 1970. 406 p.
 24. Bahrushin V.E. Metody otsenivaniya kharakteristik nelineynykh statisticheskikh svyazey [Methods for estimating characteristics of non-linear statistic bounds]. *Sistemnye tekhnologii*, 2011, vol. 2, no. 73, pp. 9–14.
 25. Zuev V.V. *Bioindikatsiya stratosfernogo ozona* [Bioindexation of stratosphere ozone]. Novosibirsk, SB RAN Publ., 2006. 228 p.
 26. Ross Sh.M. *Introduction to probability and statistics for engineers and scientists*. San Diego, Harcourt Academic Press, 2000. 578 p.
 27. Tyckov I.I., Popkova M.I., Nikolaev A.N., Shishov V.V. Parameters of Tree Growth Based on Vaganov–Shashkin Model in Central Siberia. *Vestnik Severo-Vostochnogo federalnogo universiteta im. M.K. Ammosova*, 2015, no. 6 (50), pp. 40–52. In Rus.

Received: 18 October 2018.

Information about the authors

Svetlana L. Bondarenko, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Irina G. Ustinova, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 553.411:549.324.31

ТИПОМОРФИЗМ ПИРИТОВ ОЛЬХОВСКО-ЧИБИЖЕКСКОГО ЗОЛОТОРУДНОГО ПОЛЯ (ВОСТОЧНЫЙ САЯН)

Пшеничкин Анатолий Яковлевич¹,
paya@tpu.ru

Гаврилов Роман Юрьевич¹,
GavrilovRY@tpu.ru

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

Актуальность работы вызвана необходимостью комплексного минералого-геохимического изучения золоторудных месторождений для создания прогнозно-поисковых моделей рудных объектов.

Цель: изучение типоморфных свойств пирита (кристалломорфологии, элементов-примесей, термо-эдс) из разнотемпературных минеральных ассоциаций и генераций рудных тел и околорудных метасоматитов золоторудных месторождений Ольховско-Чибихевского рудного поля.

Методы: кристалломорфология, термо-эдс, статистическая обработка геохимических данных, пространственное моделирование типоморфных свойств пирита.

Результаты. Типоморфные свойства пирита – кристалломорфология, элементы-примеси, термо-эдс – закономерно изменяются в объеме рудных тел месторождений Ольховско-Чибихевского рудного поля и от ранних высокотемпературных минеральных ассоциаций к заключительным этапам формирования месторождений. Пириты месторождений рудного поля представлены в основном кристаллами кубического габитуса, количество кристаллов которого закономерно уменьшается с запада на восток (и волнообразно с глубиной рудных тел с амплитудой волны 200...240 м) от Лысогорского к Медвежьему и Константиновскому месторождениям. Наибольшая комбинационная устойчивость кристаллов пирита у {100}+{210}, {100}+{210}+{111}, а на Лысогорском месторождении – {100}+{321} (более 50 %), где грань {321} в комбинациях кристаллов слабо развита и характерна для низкотемпературных минеральных ассоциаций и верхних частей рудных тел. Пириты рудных тел месторождений обогащены Ag, Pb, Zn, Pt, As и особенно Au, весьма характерных для многих золоторудных объектов Сибири и других регионов. При этом в пиритах верхних частей рудных зон и надрудных ореолов содержатся повышенные концентрации Ag, Ba, Sb, Hg, а пириты средних частей рудных тел и рудных столбов резко обогащены Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Bi, Pt, в прикорневых участках и в местах их выклинивания по простирацию и падению в пиритах накапливаются Ni, Co, U, нередко As. Впервые в пиритах месторождений рудного поля и эфелях Ольховской обогатительной фабрики выявлены повышенные концентрации Pt и Pd. Пириты рудных тел и околорудных метасоматитов месторождений рудного поля имеют преобладающую электронную (Константиновское), электронно-дырочную (Медвежье) или дырочную (Лысогорское) проводимость. С глубиной рудных тел и с запада на восток рудного поля от Лысогорского к Медвежьему и Константиновскому месторождениям закономерно увеличивается электронный тип проводимости пиритов как из продуктивных минеральных ассоциаций, так и из околорудных метасоматитов. На основании выявленных типоморфных признаков пиритов: кристалломорфологии, элементов-примесей и термо-эдс, закономерно изменяющиеся в пространстве и во времени, можно судить об уровне эрозионного среза рудных тел и месторождений, их перспективности на глубину и фланги. Минералогическое картирование по пириту на золото необходимо проводить (в комплексе с другими методами исследования) на всех стадиях геологоразведочных работ.

Ключевые слова:

Золотое оруденение, пирит, кристалломорфология, термо-эдс, элементы-примеси.

Введение

Изучение типоморфных свойств отдельных минералов: кристалломорфологии, химического состава, термо-эдс и др., проводилось разными исследователями на многочисленных объектах [1–5]. В последнее десятилетие был обобщен обширный материал по типоморфным свойствам пирита золоторудных и других типов месторождений и получены новые данные, в основу которых легли прецизионные аналитические исследования [6, 7].

Неоднократно было замечено, что ряд минералов, обладающих определенными типоморфными свойствами, занимают закономерное положение в объеме рудно-минерализованных зон золоторудных месторождений [8–17]. Наиболее информативными их представителями являются сульфидные минералы: пирит, арсенопирит, пирротин, реже другие минералы. Пирит является наиболее распространенным минералом, который образуется

как при эндогенных, так и при экзогенных процессах, в том числе в процессе гидротермально-метасоматического рудообразования. В связи с чем его типоморфные свойства, в отличие от других рудных минералов, изучены более детально [18–20].

Изучение типоморфных свойств пирита золоторудных месторождений позволяет, в комплексе с другими методами исследования, определять уровень эрозионного среза оруденения, реконструировать условия рудообразования и, в конечном итоге, прогнозировать оруденение на флангах и глубоких горизонтах рудных тел и месторождений.

Детальным изучением Ольховско-Чибихевского рудного района в 80–90 гг. прошлого века занимался коллектив исследователей Томского политехнического института (ныне университета) под руководством профессора А.Ф. Коробейникова. Данное исследование является продолжением той кропотливой многолетней работы, фактиче-

ский материал которой не был до конца обработан и опубликован.

Геологическое строение рудного поля

Геологическое строение и структурная позиция Ольховско-Чибизьского рудного поля подробно описаны во многих публикациях [21–23 и др.].

Ольховско-Чибизьский золоторудный район Восточного Саяна размещается в Кизир-Казырской структурно-формационной зоне (рис. 1). На северо-востоке она имеет тектонический контакт с байкалидами Дербинской СФЗ, на западе ограничена девонским Минусинским межгорным прогибом, на юго-западе по Кандатскому глубинному разлому граничит со структурами Западного Саяна. Для региона типичен двухъярусный геологический разрез: нижний ярус представлен нижнекембрийскими карбонатными толщами, а верхний – вулканогенно-терригенными образованиями нижнего палеозоя. Многочисленные выходы гранитоидов относятся к формации нижнепалеозойских батолитов «пестрого» состава [24]. Главной структурой района является Артёмовская

мегантиклиналь. Это устойчивое внутри геосинклинальное поднятие с карбонатным типом разреза. К центральной части этой мегантиклинали приурочен Шиндинский гранитоидный плутон (E_3-O) ольховского диорит-гранодиорит-гранитного комплекса, с которым парагенетически связано золотое оруденение.

В приконтактной северной зоне Шиндинского нижнепалеозойского плутона размещены золотоносные магнезиально-известковые скарны, контактово-метасоматические золото-медносульфидные залежи и кварц-золото-полисульфидные жилы и штокверки. Общая рудно-метасоматическая золотоносная зона, шириной 5 км и протяженностью свыше 30 км, охватывает приконтактные части плутона в нижнекембрийских карбонатных толщах. Рудное поле занимает западную часть Артёмовской мегантиклинали с южным сочленением Кизирской антиклинали, а на западе ограничено краевой зоной Минусинского прогиба. Вдоль северного замыкания Шиндинского плутона проходит крупный Ольховский разлом, контролирующий размещение золоторудных объектов (рис. 1).

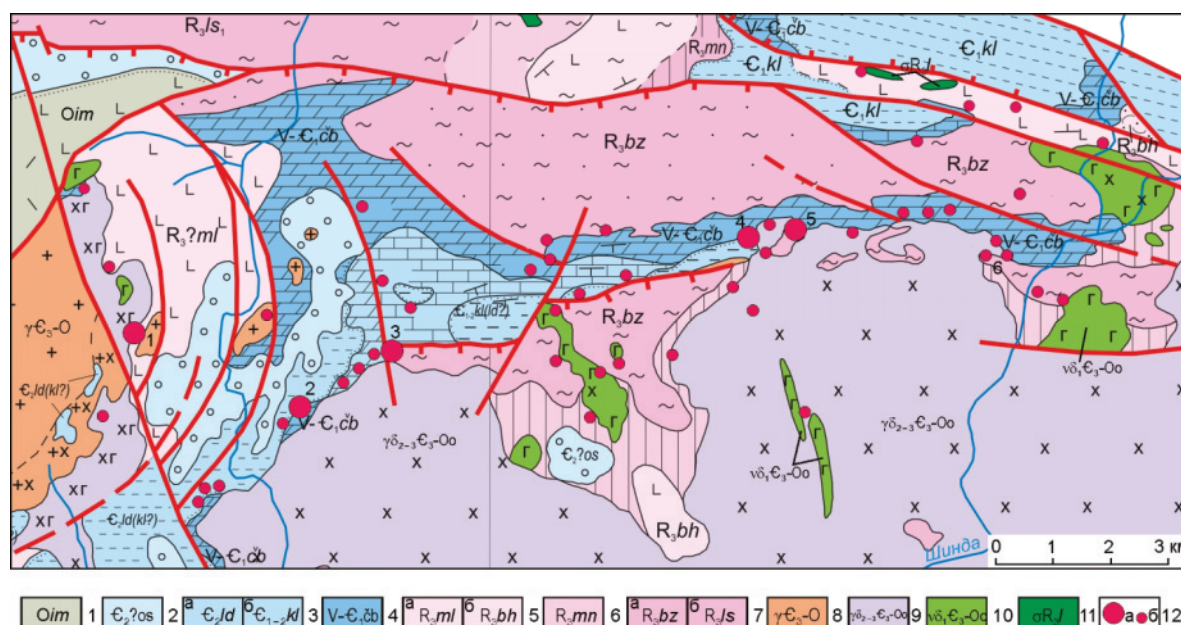


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Ольховско-Чибизьского рудного поля по [25]: 1–7 – вулканогенно-осадочные формации: 1 – трахибазальт-трахиандезит-трахириолитовая (имирская свита); 2 – вулканогенно-туфогенно-терригенная (осиновская свита); 3 – терригенно-рифокарбонатная (а – лодочная, б – колпинская свиты); 4 – известково-доломитовая (чибизьская свита); 5 – метариолит-метабазальтовая (а – малиновская, б – бахтинская); 6 – черносланцево-карбонатная (манская свита); 7 – позднерипейские: а) туфогенно-терригенная молассовидная (безымянская свита), б) вулканогенно-карбонатно-сланцевая (лысанская свита); 8–11 – интрузивные комплексы: 8 – буюдзульский (?) и беллыкский (?) гранитоидный; 9, 10 – ольховский габбро-диорит-гранодиоритовый: 9 – вторая и третья фазы; 10 – первая фаза; 11 – лысанский дунит-клинопироксенит-габбровый; 12 – месторождения и рудопроявления золота (1 – Лысогогорское, 2 – Медвежье, 3 – Ольховское, 4 – Константиновское, 5 – Торчинское, 6 – Каратавское)

Fig. 1. Schematic geological map of Olkhovsko-Chibizhek ore field (according to V.V. Bezubtsev, I.N. Dyatlova, 2011): 1–7 volcanic-sedimentary formations: 1 – trachybasalt-trachyandesite-trachyriolitic (Imir suite); 2 – volcanic-tuffogenic-terrigeneous (aspen suite); 3 – terrigenous-ridofarbonate (a – lodochhnaya, b – Kolpinskaya suites); 4 – calc-dolomite (Chibizhke suite); 5 – metariolite-metabasalt (a – Malinovskaya, b – Bakhtinskaya); 6 – black shale-carbonate (manna suite); 7 – Late Riphean: a) tuffogenic-terrigeneous molassoid (Bezmyanskaya Formation), b) volcanic-carbonate-schist (Lysansky Formation); 8–11 – intrusive complexes: 8 – buyezhul (?) and bellytsky (?) granitoid; 9, 10 – olkhovsky gabbro-diorite-granodiorite: 9 – the second and third phases; 10 – the first phase; 11 – Lysansky dunite-clinopyroxenite-gabbro; 12 – deposits and ore occurrences of gold (1 – Lysogorskoe, 2 – Medvezhye, 3 – Olkhovskoe, 4 – Konstantinovskoe, 5 – Torchinskoe, 6 – Karatavskoe)

Шиндинский интрузив сложен габбро, диоритами, тоналитами, гранодиоритами, плагиогранитами, гранитами. Большинство исследователей становление плутона считается трёхфазным: I – габбро, габбро-диориты, диориты; II – кварцевые диориты, гранодиориты, плагиограниты, III – граниты, амагматиты [25]. На современном эрозионном срезе плутон картируется отдельными массивами – Ольховским, Константиновским, Ничкинским, Подпорожным.

Дайковые образования распространены довольно широко и представлены догранитными (диоритовые порфиры I, лампрофиры I, диабазы I) и послегранитными (аплиты II, диабазы II, лампрофиры II, диоритовые порфиры II) телами. Все они дорудные, а лампрофиры II внутрирудные, поскольку отсекают ранние убого золотоносные пирит-пирротиновые метасоматические залежи от поздних секущих кварц-золото-медносульфидных жил в зонах березитов.

В экзоконтактах гранитоидов с доломитами, осложненными разрывами, залегают магнезиально-известковые скарны с вкрапленными пирит-пирротин-халькопиритовыми убого золотоносными рудами и метасоматические золото-медносульфидно-теллуридные залежи. В тектонических трещинах скола и отрыва среди приконтактовых гранитоидов и роговиков распространены кварц-золото-сульфидные жильно-прожилковые руды. Первые два типа руд относятся к скарново-золото-медносульфидной, а третьи – к кварц-золото-сульфидно-березитовой формациям [26, 27].

Методика исследования

На золоторудных месторождениях Ольховско-Чибихевского рудного поля (Лысогорском, Медвежем, Константиновском) было проведено минералогическое картирование в поверхностных и подземных горных выработках и по керну скважин с отбором образцов и проб-протоцек (2,5...5,0 кг) для последующих минералогических и геохимических исследований. Было изучено около трехсот монофракций пирита.

Кристалломорфология пирита изучена по образцам, отобраным из рудных тел и окорудных метасоматитов месторождений рудного поля. Изучение кристаллов пирита проводилось на количественной основе по разработанной методике [6], включающей дробление образцов, отбор монофракций пирита и рассеивание их по фракциям от 0,1 до 1,0 мм и более. Систематическое изучение кристаллов пирита разных по размеру фракций одной генерации показало закономерное изменение его морфологии в зависимости от размера изучаемой фракции: с уменьшением изучаемой фракции минерала увеличивается количество типов кристаллов за счёт появления на них слабо развитых граней {111}, {321}, {211} [20]. При этом установлено, что фракция 0,25...0,5 мм наиболее полно характеризует морфологию пирита. Поэтому, во избежание ошибок при сравнении кристаллов пирита разных генераций, ассоциаций и место-

рождений, детально изучалась фракция пирита 0,25...0,5 мм, из которой набиралось по 50...100 кристаллов. Остальные фракции изучались менее детально. Кристаллы пирита встречаются как в виде простых форм – гексаэдров {100}, пентагондодекаэдров {210}, октаэдров {111}, так, чаще всего, в виде комбинаций этих простых форм. Кристаллы группировались как в определённые морфологические типы в зависимости от количества простых форм, входящих в комбинацию, и развитости граней, так и в габитусы (кубический, пентагондодекаэдрический, октаэдрический, куб-пентагондодекаэдрический и др.).

Определение элементов-примесей в пиритах проводилось эмиссионно-спектральным полуквантовым анализом на Cu, As, Sb, Zn, Pb, Ag, Bi, Co, Ni, Mn, Ti, Ba; предел обнаружения – $1 \times 10^{-5} \%$ (Центральная лаборатория Западно-Сибирского геологического управления, г. Новокузнецк и ИРГИРЕДМЕТ, г. Иркутск). Золото определялось инструментальным нейтронно-активационным анализом на ядерном реакторе в НИИ ЯФ Томского политехнического университета, предел обнаружения – $1 \times 10^{-10} \%$ (аналитик В.Л. Чесноков). Содержание урана определялась на флуориметре-абсорбциометре «Анализ» с относительной ошибкой измерения 12 %; предел обнаружения – $1 \times 10^{-4} \%$ (ИМиГ СО РАН, г. Новосибирск; аналитик З.В. Малясова). Концентрация определялась с помощью прибора ФЭК-57 с относительной ошибкой измерения 15 %; предел обнаружения – $0,5 \times 10^{-4} \%$ (ИМиГ СО РАН, г. Новосибирск; аналитик З.В. Малясова). Платина и палладий определялись инверсионно-вольтамперометрическим методом в Инновационном научно-образовательном центре «Золото-платина» ТПУ из навески 1 мг с пределами измерений 1×10^{-2} – $10^{-8} \%$ (аналитики: Э.В. Горчаков – Pd, Э.М. Устинова – Pt).

Определение термо-эдс пиритов проводилось в лаборатории геологии золота Томского политехнического университета на установке, совмещенной с бинокулярным микроскопом МБС-10, специально приспособленной для измерения термо-эдс мелких фракций минералов-полупроводников размером 0,2...1,0 мм. Холодный электрод представлен массивной латунной пластиной размером $20 \times 10 \times 0,5$ см (для быстрого его охлаждения), горячий латунный электрод – игловидной формы. Электроды соединены с измерительным цифровым миллиамперметром М-800 F, автоматически показывающим электронный (–n) или дырочный (+p) тип проводимости минерала. Измерение проводилось при постоянной разности температур между холодным и горячим электродами в 150 °С. Калибровка электродов (установление разности температур между холодным и горячим электродами и типа проводимости) осуществлялась с помощью эталонного образца – галенита, который имеет только электронный тип проводимости. Через каждые 10–15 замеров проводились контрольные замеры эталонного галенита. Время одного замера

термо-эдс минерала составляло 15...20 с. В каждой пробе производилось 30–50 замеров термо-эдс зерен или кристалликов пирита [28, 29].

Результаты исследования и их обсуждение

Кристалломорфология пирита. Кристаллы пирита месторождений Ольховско-Чибикского рудного поля в рудных телах и околорудных метасоматитах встречаются в виде гексаэдров {100}, пентагондодекаэдров {210}, но чаще всего в виде их комбинаций {100}+{210} или {100}+{210}+{111}, где грань октаэдра {111} очень слабо развита. Грань тетрагонтриоктаэдра {321} в комбинациях кристаллов пирита слабо и неравномерно развита и наиболее часто встречается на кристаллах пирита Лысогорского месторождения (до 50 %). Редко встречаются хорошо образованные изометрические кристаллы пирита. Чаще всего они искажены, грани их развиты неравномерно. Нередко встречаются псевдоробоздрические, призматические или игольчатые кристаллы. Грани кристаллов, как правило, покрыты комбинационной штриховкой или, реже, послойной штриховкой роста. Количество морфологических типов кристаллов (МТК) пирита изменяется от 5–10 в ранних минеральных ассоциациях и околорудных метасоматитах, до 15–20 – в продуктивных минеральных ассоциациях и рудных столбах. В некоторых рудных пробах Медвежьего месторождения количество МТК пирита достигает 43.

На Лысогорском месторождении в кварцево-золото-пирит-висмутитовой ассоциации преобладают кристаллы пирита кубического габитуса (до 87 %), где количество кристаллов в форме кубов достигает 32 %. Наибольшая комбинационная устойчивость отмечается у кристаллов {100}+{321}. Другие грани {111}, {210} в комбинациях кристаллов встречаются в 2–3 раза реже по сравнению с гранью {100}. С глубиной и по простиранию рудных тел, в стороны их выклинивания, сокращается распространенность пиритов кубического габитуса со слабо развитой гранью {321} в комбинациях и увеличивается количество кристаллов пирита в комбинациях с гранями {210} и {111}. По данным Г.К. Абдуллаева [30] и Ч.Д. Джафарова [31] грань {321} в комбинациях кристаллов пирита встречается чаще всего в низкотемпературных минеральных ассоциациях и верхних частях рудных тел. Это подтверждается и нашими наблюдениями [18, 20].

На Медвежьем месторождении пириты продуктивной кварцево-золото-медносульфидной ассоциации представлены в основном кубическим габитусом кристаллов, на долю которого приходится более 60 %. И здесь наблюдается наибольшее разнообразие морфологических типов кристаллов, где на габитусных кристаллах появляются слабо развитые грани {111}, {210}, {321}, {110}. Наибольшая комбинационная устойчивость у кристаллов {100}+{210} и {100}+{210}+{111}. Пириты ранней карбонатно-золото-пирит-пирротиновой ассоциации имеют в основном пентагондодекаэдриче-

ский и октаэдрический габитусы, где грань куба {100} в комбинациях кристаллов находится в подчиненном положении. И количество морфологических типов кристаллов здесь не превышает 6–10. В околорудных безрезитах, серицитовых метасоматитах количество МТК сокращается до 4–6, где преобладает кубический габитус кристаллов, на которых слабо развиты грани {111} и {210}.

В распределении морфологических типов кристаллов пирита проявилась волнообразная вертикальная (с величиной волны 200...240 м) (рис. 2) и горизонтальная зональности: сокращение с глубиной доли кристаллов кубического габитуса (и уменьшение количества МТК) и возрастание доли куб-пентагондодекаэдрического (до горизонта 245 м). А в приальбандовых частях золоторудных тел, на контактах с гранодиоритами, возрастает доля кристаллов в комбинации {100}+{210}, а со стороны мраморизованных известняков уменьшается встречаемость грани {321} в комбинациях кристаллов. В рудных столбах (горизонты 445...323 и 205...125 м) установлено 2–3-кратное увеличение количества типов кристаллов за счет присутствия на них слабо развитых граней {111}, {321}, {211}, {210}. На верхних (525...445 м) и на нижних (205...125 м) горизонтах месторождения распространены кристаллы пирита кубического габитуса, а в местах выклинивания рудных тел распространены пириты куб-пентагондодекаэдрического (рис. 2).

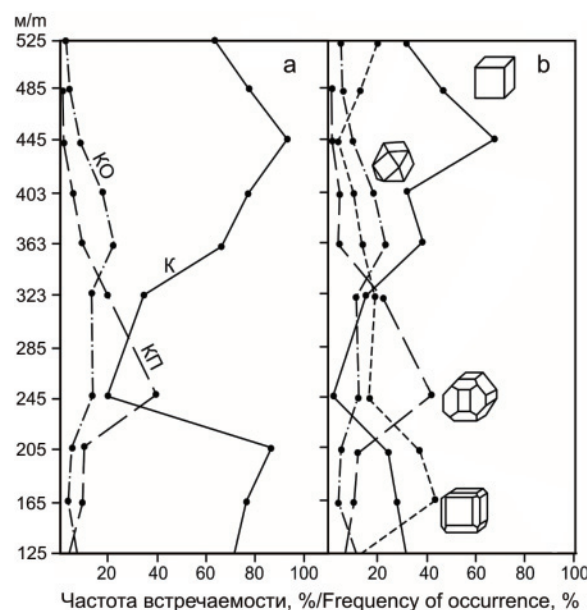


Рис. 2. Изменение частоты встречаемости габитусов (а) и морфологических типов (б) кристаллов пиритов из продуктивной кварцево-золото-медносульфидной ассоциации с глубиной месторождения Медвежьего. Габитусы: К – кубический, КП – куб-пентагондодекаэдрический, КО – куб-октаэдрический

Fig. 2. Change in occurrence frequency of habitus (a) and morphological types (b) of pyrite crystals from the productive quartz-gold-copper-sulphide association with the depth of the Medvezhye deposit. Habites: K – cubic, КП – cube-pentagonal dodecahedron, КО – cube-octahedral

Пириты Константиновского месторождения, расположенного на восточном фланге Ольховско-Чибихевского рудного поля, отличаются от таких Медвежьего месторождения преобладающим кубическим и куб-пентагондodeкаэдрическим габитусами (60...75 %), при полном отсутствии кристаллов в форме октаэдров {111} и комбинаций {100} с {111}. При этом грань {210} в комбинациях встречается почти у 100 % кристаллов, а грань {321} встречается эпизодически (рис. 3). На месторождении отчетливо проявляется зональное размещение морфологических типов кристаллов по простиранию и падению рудных зон. В приальбандовых частях рудных тел количество типов кристаллов пирита меньше, чем в центральных, а в околорудных березитах в 2 раза меньше, чем в рудах. В сторону выклинивания рудных тел уменьшается доля кристаллов кубического габитуса и возрастает куб-пентагондodeкаэдрического. С глубиной рудных зон для разнотемпературных минеральных ассоциаций намечается волнообразное (с величиной волны 200...240 м) изменение морфологии кристаллов пирита с наибольшим разнообразием форм в рудных столбах. Количество кристаллов кубического габитуса сокращается (до гор. 357 м), а куб-пентагондodeкаэдрического и пентагондodeкаэдрического возрастает (рис. 3). Это свидетельствует о более значительном эрозионном срезе Константиновского месторождения по сравнению с Медвежьим.

Изучение кристалломорфологии пиритов протяженной с запада на восток почти на 30 км Ольховско-Чибихевского рудной зоны выявило гори-

зонтальную и вертикальную зональность в распределении морфологических типов кристаллов (рис. 2, 3), которая выражается в смене по падению рудных тел (часто волнообразно с амплитудой 200...240 м) и по простиранию (в стороны их выклинивания) кристаллов пирита кубического на пентагондodeкаэдрический габитус. С запада на восток от Лысогорского, Медвежьего до Константиновского месторождений сокращается количество пиритов кубического габитуса, а куб-пентагондodeкаэдрического и пентагондodeкаэдрического увеличивается (рис. 4). Закономерно увеличивается распространенность морфологических типов кристаллов в комбинациях {100}+{210}, {100}+{210}+{111}. Резко сокращается в комбинациях кристаллов частота встречаемости грани {321}. Все это свидетельствует об увеличении эрозионного среза отдельных структурных блоков этой крупной рудной зоны с запада на восток вдоль её простирания от Лысогорского к Медвежьему и к Константиновскому месторождениям.

Элементы-примеси в пиритах. Проанализированы пириты рудных тел и околорудных метасоматитов месторождений на Au, Ag, Pt, Pd, Cu, Bi, Pb, Zn, Th, Cr, Ni, Co, V, Ti, U, Mo, Hg, As, Sb [18, 22].

Геохимический спектр примесных элементов неодинаков и непостоянен как в пиритах разных месторождений, так и в разнотемпературных минеральных ассоциациях и генерациях одного месторождения. При этом пириты каждого месторождения характеризуется своим комплексом примесных элементов (рис. 6). Так, пириты кварцево-золото-пирит-висмутитовой ассоциации Лы-

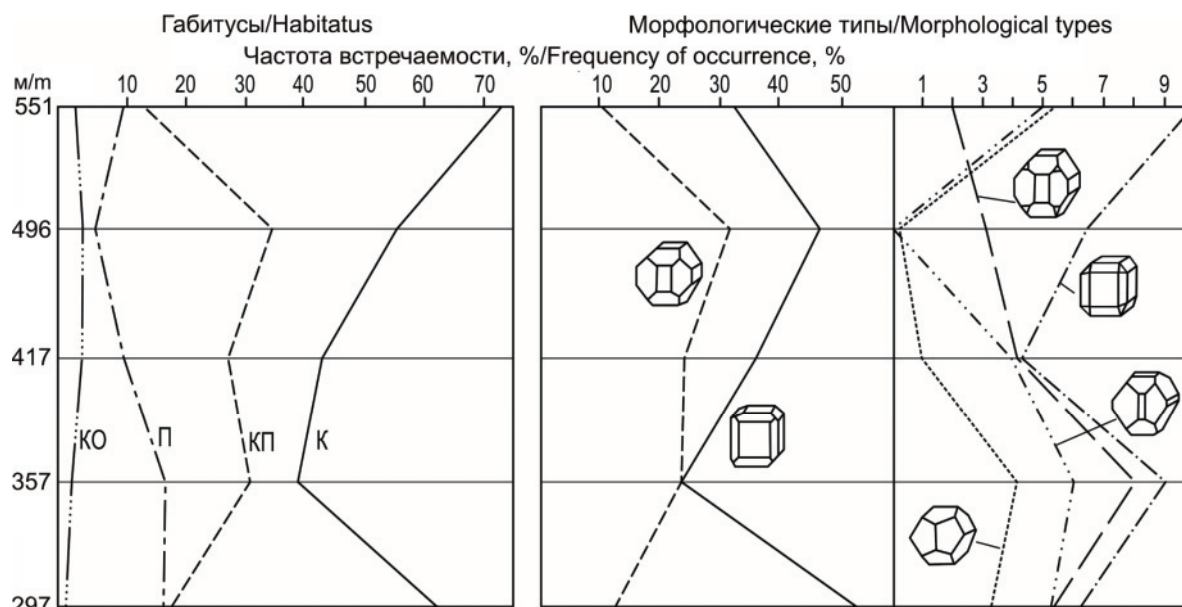


Рис. 3. Изменение встречаемости габитусов и морфологических типов кристаллов пирита из кварц-золото-медносульфидной ассоциации с глубиной месторождения Константиновского. Габитусы: К – кубический, КП – куб-пентагондodeкаэдрический, П – пентагондodeкаэдрический, КО – куб-октаэдрический

Fig. 3. Change in occurrence of habitus and morphological types of pyrite crystals from quartz-gold-copper-sulphide association with the depth of the Konstantinovskiy deposit. Habites: К – cubic, КП – cube-pentagonal dodecahedron, П – pentagonal dodecahedron, КО – cube-octahedral

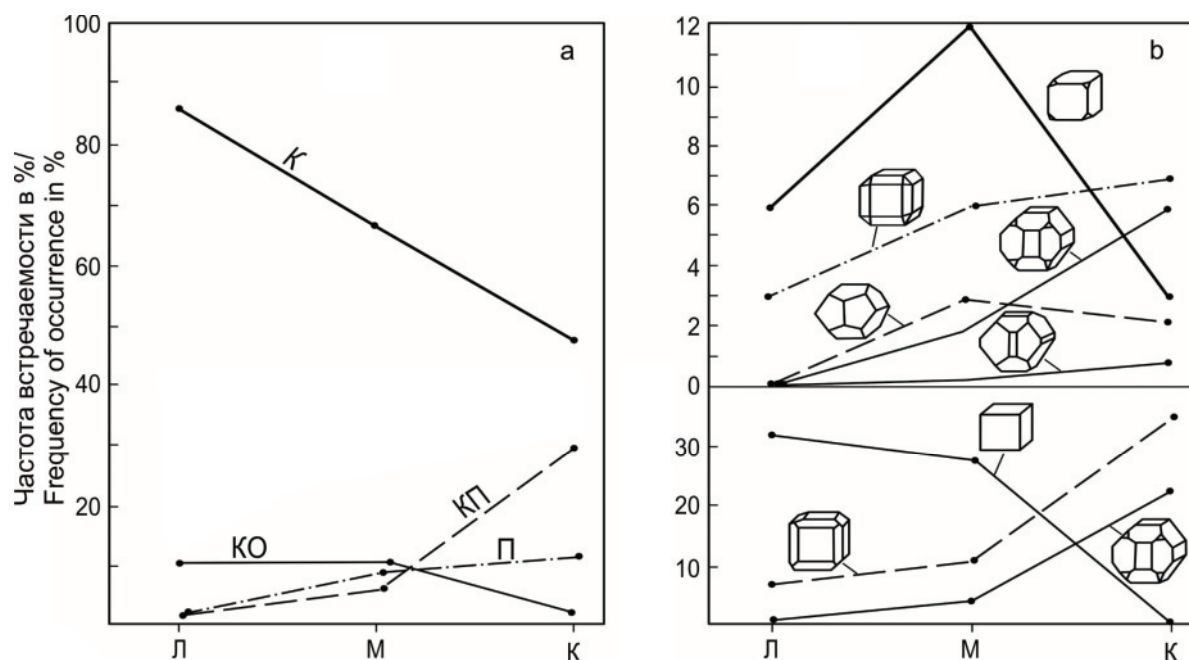


Рис. 4. Изменение встречаемости габитусов (а) и морфологических типов (б) кристаллов пиритов в зависимости от уровня эрозионного среза месторождений Ольховско-Чибизьского рудного поля. Габитусы: К – кубический, КП – куб-пентагондодекаэдрический, П – пентагондодекаэдрический, КО – куб-октаэдрический. Месторождения: Л – Лысогорское, М – Медвежье, К – Константиновское

Fig. 4. Change in occurrence of habitus (a) and morphological types (b) of pyrite crystals, depending on the level of erosion cut in the Olkhovsko-Chibizhek ore field. Habites: К – cubic, КП – cube-pentagonal dodecahedron, П – pentagonal dodecahedron, КО – cube-octahedral. Deposits: Л – Lysogorskoe, М – Medvezhye, К – Konstantinovskoe

согорского месторождения обогащены, по сравнению с другими месторождениями рудного поля, Hg, As, Zn, Cu, Bi, Sb и обеднены Mn, Th, U. Пириты кварцево-золото-медносульфидной продуктивной ассоциации Медвежьего месторождения содержат несколько повышенные концентрации As, Pb, Mn, U, Cd и обеднены по сравнению с другими месторождениями Cu, Co, Ag, Bi. Для рудных пиритов Константиновского месторождения характерно накопление в повышенных содержаниях As, Cu, Pb, Mn, Ti, и они обеднены или в них отсутствуют Ba, Th, U, Hg.

В пиритах околорудных метасоматитов присутствует тот же комплекс элементов-примесей, что и в пиритах руд, но в значительно более низких концентрациях, также в них не обнаружены или эпизодически встречаются Ba, Ag, Pb, Mo, Sb.

В распределении примесных элементов в пиритах месторождений наблюдается вертикальная и горизонтальная зональность. Пириты из прикорневых частей рудных тел обычно обогащены в 1,5...5 раз и более Ni, Co, Cu, Mn, нередко As. А пириты верхних горизонтов рудных тел и надрудных ореолов – Ba, Hg, Ag, Sb. Максимально обогащены примесными элементами, в том числе золотом, пириты из рудных столбов. В местах выклинивания рудных тел как по простиранию, так и падению количество примесных элементов уменьшается до минимума. По падению рудных тел Медвежьего (рис. 5) и Константиновского месторождений концентрация элементов в пиритах изменяется часто

волнообразно с амплитудой волны 200...240 м в соответствии со структурно-минералогической зональностью месторождений. Максимум волны совпадает с наиболее обогащенными рудой горизонтами, а минимумы – с местами их выклинивания.

Золото обнаружено во всех проанализированных пиритах рудных тел и околорудных метасоматитах месторождений рудного поля в количестве 0,1...200 г/т, при средних значениях в разных рудных телах 3...47 г/т. Наибольшая его концентрация выявлена в рудогенных пиритах кварцево-золото-медносульфидной ассоциации Константиновского (47,7 г/т) и Медвежьего (27,6 г/т) месторождений, а в пиритах ранней карбонатно-золото-пирит-пирротиновой ассоциации месторождений почти в 3–5 раз меньше (10,5 г/т). В пиритах кварцево-золото-пирит-висмутитовых жилах Лысогорского месторождения установлены самые низкие содержания золота от 0,1 до 9 г/т, при среднем значении 3,6 г/т. В пиритах околорудных метасоматитов содержание золота невысокое – 3,6...4,9 г/т, при разбросе концентраций от 0,1 до 10,0 г/т.

С глубиной рудных зон и рудных тел установлено волнообразное (с амплитудой в 200...240 м) распределение золота с максимальными концентрациями его в пиритах рудных столбов. При этом минимальные содержания Au характерны для пиритов участков выклинивания рудных тел. Для Медвежьего (рис. 5) и Константиновского месторождений выявлено возрастание содержаний Au в пиритах нижних эксплуатационных горизонтов.

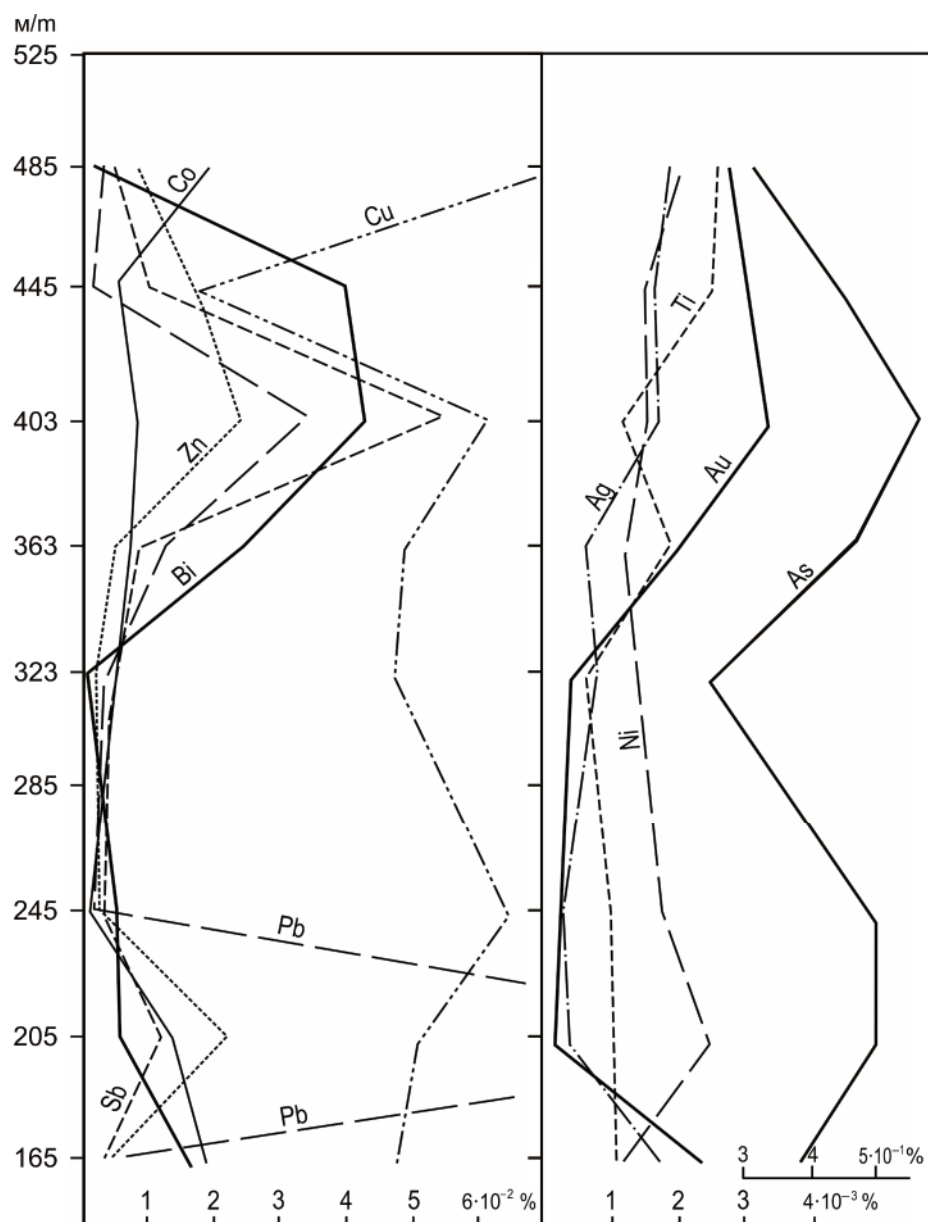


Рис. 5. Изменение средних содержаний элементов-примесей в пиритах с глубиной кварцево-золото-медносульфидной ассоциации Медвежьего месторождения

Fig. 5. Change in average content of impurity elements in pyrite with the depth of the quartz-gold-copper sulphide association of the Medvezh'ye deposit

Впервые проведенные инверсионно-вольтамперометрические определения платины и палладия в ряде проб пирита из руд и окорудных метасоматитов месторождений рудного поля показали, что платина содержится почти во всех проанализированных пробах с крайне неравномерным её распределением от 0,05 до 34,0 г/т. Наиболее обогащены платиной пириты продуктивной кварц-золото-медносульфидной ассоциации Медвежьего (0,05...15,2 г/т), Константиновского (0,05...30,2 г/т) и кварцево-золото-пирит-висмутитовой ассоциации Лысогорского (0,05...34,0 г/т) месторождений. В пиритах окорудных метасоматитов содержание платины

на порядок ниже, чем в пиритах руд. Концентрации палладия в пиритах руд месторождений значительно ниже (0,02...1,9 г/т), чем в пиритах руд [22].

Проведённое нами изучение хвостов обогащения (эфелей) Ольховской обогатительной фабрики показало, что в них содержатся повышенные содержания платины и палладия – в среднем 1,5 и 0,2 г/т соответственно.

Намечается определённая зональность в распределении элементов-примесей в пиритах рудных тел и окорудных метасоматитов с запада на восток от Лысогорского месторождения к Медвежьему и Константиновскому (рис. 6). Так, в этом

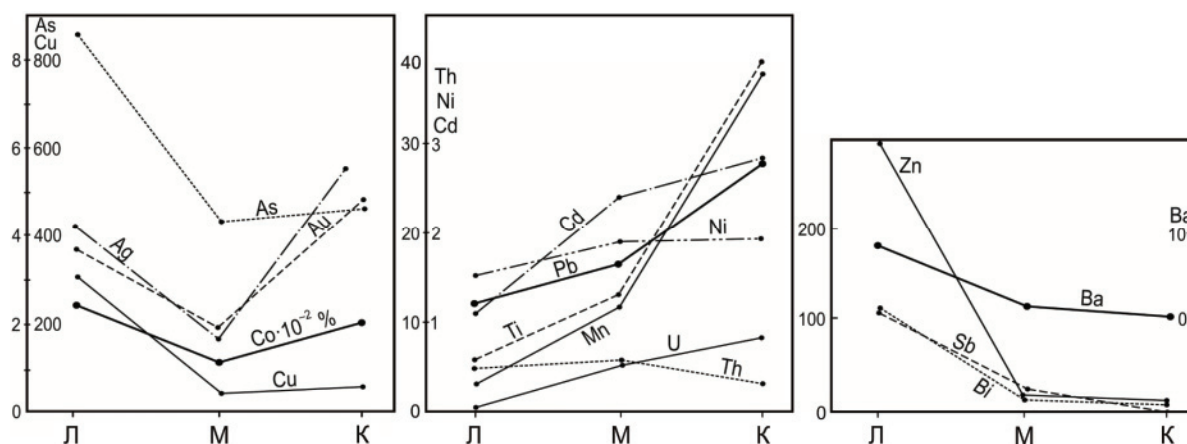


Рис. 6. Изменение средних содержаний ($n \cdot 10^{-3}\%$) элементов-примесей в пиритах в зависимости от уровня эрозионного среза месторождений Ольховско-Чибизевского рудного поля

Fig. 6. Change in average contents ($n \cdot 10^{-3}\%$) of impurity elements in pyrite, depending on the level of erosion cut of the Olkhovsko-Chibizhekov ore deposit

направлении в пиритах увеличивается содержание Ti, Mn, Pb, U, Cd, частично – Co и Ni, и уменьшается – Hg, Ba, Sb, Zn, Bi, U. Это подчёркивает увеличение уровня эрозионного среза месторождений от Лысогорского к Медвежьему и Константиновскому месторождениям.

Таким образом, зональное распределение элементов-примесей в пиритах руд и окорудных метасоматитов позволяет использовать состав пирита для относительной оценки уровня эрозионного среза рудных тел и давать их прогнозную оценку на глубину и фланги.

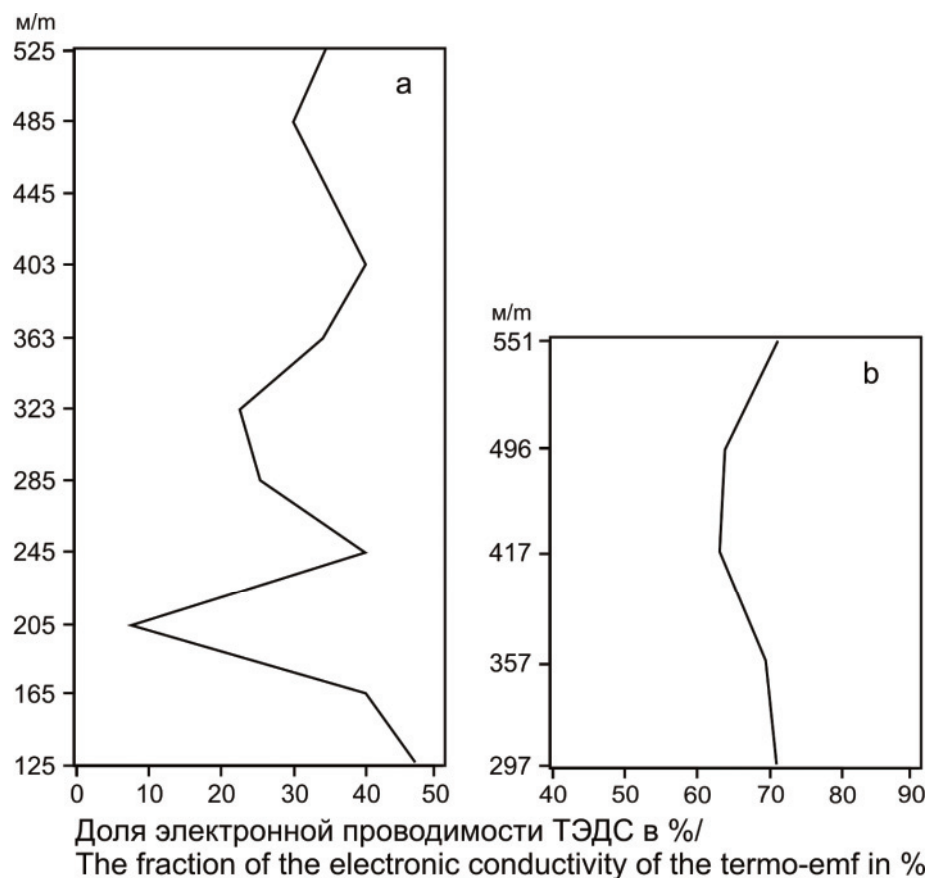


Рис. 7. Изменение долей электронной проводимости термо-эдс пиритов с глубиной Медвежьего (а) и Константиновского (б) месторождений

Fig. 7. Change in fraction of electron conductivity of thermo-emf of pyrites with the depth of Medvezhye (a) and Konstantinovskoe (b) deposits

Термоэлектрические свойства пирита. Термо-эдс пиритов золоторудных (и других типов) месторождений является экспрессным и информативным типоморфным признаком, который закономерно изменяется в пространстве и во времени: от пиритов с электронной проводимостью (n) и ранних высокотемпературных минеральных ассоциаций и прикорневых частей рудных тел к пиритам со смешанным типом проводимости (n - p) и средних частей рудных тел и к пиритам с дырочной (p) проводимостью заключительных минеральных ассоциаций формирования месторождений и верхних частей рудных тел. Основными причинами изменчивости термо-эдс пирита является отклонение от стехиометрии его основных компонентов (Fe и S) или изоморфное вхождение в структуру минерала (с замещением Fe или S) 3-валентных Ni, Co, As, Ti и др., которые влияют на электронный тип проводимости. Двух- (Pb, Zn, Bi и др.) и одновалентные (Sb, Hg, Ag, Au) элементы, даже если они входят изоморфно в структуру минерала, на знак проводимости не влияют. Они могут или увеличивать значения эдс пирита, или уменьшать [28, 32].

Пириты рудных тел и околорудных метасоматитов Медвежьего и Константиновского месторождений Ольховско-Чибикжского рудного поля характеризуются незначительным разбросом положительных (p) (+22...+29 мВ) и отрицательных (n) (–17...–20 мВ) значений термо-эдс. Но на Медвежьем месторождении в золотых рудах преобладают пириты с дырочной (p) проводимостью (55...67 %), а на Константиновском, напротив, господствуют пириты с электронной (n) проводимостью (64...82 %). Пириты Лысогорского месторождения характеризуются преобладающей дырочной (p) проводимостью (61...68 %), что свидетельствует в пользу средне-низкотемпературных условий формирования месторождения.

С глубиной отдельных рудных зон и рудных тел Медвежьего и Константиновского месторождений значения термо-эдс пирита, как с электронной, так и дырочной проводимостью, изменяются волнообразно (как кристалломорфологии и элементов-примесей пирита) с максимумами в рудных столбах при общей тенденции увеличения с глубиной доли пирита с электронной проводимостью (рис. 7). По простиранью Ольховско-Чибикжского рудного поля с запада на восток от Лысогорского к Медвежьему и Константиновскому месторождениям намечается закономерное увеличение доли электронной проводимости пиритов как из рудных тел месторождений, так и из околорудных метасоматитов (рис. 8).

Таким образом, для рудных объектов Ольховско-Чибикжского рудного поля отмечается зональное размещение пиритов с изменчивыми показателями термо-эдс по падению и простиранью рудно-метасоматических зон, которые отражают различные уровни эрозионного среза отдельных месторождений.

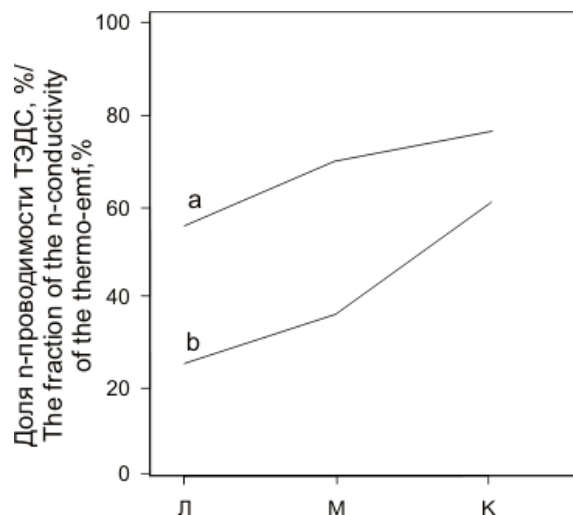


Рис. 8. Изменение доли электронной проводимости пиритов в зависимости от уровня эрозионного среза месторождений Ольховско-Чибикжского рудного поля: а) термо-эдс пиритов околорудных метасоматитов; б) термо-эдс пиритов руд

Fig. 8. Change in the share of electronic conductivity of pyrites, depending on the level of erosion cuts in the Olkhovo-Chibikzsky ore field: a) thermo-emf of pyrites around ore metasomatites; b) thermo-emf of pyrites of ores

Выводы

1. Пирит является наиболее распространённым и информативным сульфидным минералом разнотемпературных минеральных ассоциаций золоторудных месторождений Ольховско-Чибикжского рудного поля.
2. Типоморфные свойства пирита – кристалломорфология, элементы-примеси, термо-эдс – закономерно изменяются в объёме рудных тел месторождений волнообразно (с глубиной с амплитудой волны 200...240 м) и от ранних высокотемпературных минеральных ассоциаций к заключительным этапам формирования месторождений.
3. Пириты рудного поля представлены в основном кристаллами кубического габитуса, количество кристаллов которого закономерно уменьшается с запада на восток (и волнообразно с глубиной месторождений) от Лысогорского к Медвежьему и Константиновскому месторождениям, а незначительное количество кристаллов куб-пентагондодекаэдрического и пентагондодекаэдрического габитусов несколько увеличивается в этом же направлении. Наибольшая комбинационная устойчивость кристаллов пирита у {100}+{210}, {100}+{210}+{111}, а на Лысогорском месторождении – {100}+{321} (более 50 %), где грань {321} в комбинациях кристаллов слабо развита и характерна в основном для низкотемпературных минеральных ассоциаций и верхних частей рудных тел.
4. Пириты рудных тел месторождений несут определенный комплекс элементов-примесей Ag,

Pb, Zn, Pt, As и особенно Au, весьма характерных для многих золоторудных объектов Сибири и других регионов. При этом верхние части рудных зон и надрудные ореолы обогащены пиритами с повышенными содержаниями Ag, Ba, Sb, Hg, пириты средних частей рудных тел и рудных столбов резко обогащены Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Bi, Pt, а в прикорневых участках и в местах их выклинивания по простиранию и падению в пиритах накапливаются Ni, Co, U, нередко As.

5. Впервые в пиритах месторождений Ольховско-Чибижского рудного поля и эфелях Ольховской обогатительной фабрики выявлены повышенные концентрации платины и палладия.
6. Пириты рудных тел и околорудных метасоматитов месторождений рудного поля характеризуются своими параметрами термо-эдс, обусловленными их генезисом, и имеют преобладающую электронную (Константиновское), электронно-дырочную (Медвежье) или дырочную (Лысогорское) проводимость и незначительный разброс положительных (p) (+22...+29 мВ) и отрицательных (n) (–17...–20 мВ) значений термо-эдс. С глубиной рудных тел волнообразно увели-

чивается доля электронного типа проводимости пиритов. С запада на восток рудного поля от Лысогорского к Медвежьему и Константиновскому месторождениям закономерно увеличивается электронный тип проводимости пиритов как из продуктивных минеральных ассоциаций, так и из околорудных метасоматитов, что подчёркивает увеличение в этом направлении уровня эрозионного среза месторождений.

7. На основании выявленных типоморфных признаков пиритов: кристалломорфологии, элементов-примесей и термо-эдс, закономерно изменяющихся в пространстве и во времени, можно судить об уровне эрозионного среза рудных тел и месторождений, их перспективности на глубину и фланги. Так, Лысогорское месторождение перспективно на глубину и фланги (верхний уровень эрозионного среза месторождений рудного поля), Медвежье и Константиновское месторождения перспективны на глубокие горизонты.
8. Минералогическое картирование по пириту на золото необходимо проводить (в комплексе с другими методами исследования) на всех стадиях геологоразведочных работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юшкин Н.П. Топоминералогия. – М.: Недра, 1982. – 288 с.
2. Литовко Д.Н. Топоминералогия медно-молибденовой рудной формации Полярного Урала. – Л.: Наука, 1988. – 212 с.
3. Savage K.S., Stefan D., Lehner S.W. Impurities and heterogeneity in pyrite: Influences on electrical properties and oxidation products // *Applied Geochemistry*. – 2008. – V. 23. – № 2. – P. 103–120.
4. Trace-element characteristics of different pyrite types in Mesoproterozoic to Palaeoproterozoic placer deposits / N. Koglin, H.E. Frimmel, W.E.L. Minter, H. Brätz // *Mineralium Deposita*. – 2010. – V. 45. – № 3. – P. 259–280.
5. The Pampe gold deposit (Ghana): Constraints on sulfide evolution during gold mineralization / S. Salvi, G. Velásquez, J.M. Miller, D. Béziat, L. Siebenaller, Y. Bourassa // *Ore Geology Reviews*. – 2016. – V. 78. – P. 673–686.
6. Пшеничкин А.Я. Использование кристалломорфологии пирита при минералогическом картировании золоторудных месторождений Алтае-Саянской складчатой области // *Минералогическое картирование рудоносных территорий*. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. – С. 60–71.
7. Gold in Pyrite within Altai-Sayan Folded Belt Gold Deposits / A.Y. Pshenichkin, Y.A. Oskina, O.V. Savinova, T.F. Dolgaya // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2014. – V. 21. – P. 1–4. DOI: 10.1088/1755-1315/21/1/012005.
8. Reflectivity and microhardness of sulfide minerals as genetic information source (case study: Pyrite and arsenopyrite) / E.A. Sinkina, M.V. Korovkin, O.V. Savinova, A.A. Makarova // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2016. – V. 33. DOI: 10.1088/1755-1315/33/1/012053.
9. Ore mineralogy of the Osikonmaki gold deposits, Rantasalmi, Southeastern Finland / O. Kontoniemi, B. Johanson, K. Kojonen, L. Pakkanen // *Geological Survey of Finland*. – 1991. – V. 12. – P. 81–89.
10. Wall Rock Alterations and Physicochemical Conditions of the Sovetsk Gold Deposit Formation (Enisei Ridge) / O.V. Rusinova, V.L. Rusinov, S.S. Abramov, S.V. Kuznetsova, Yu.V. Vasyuta // *Geology of Ore Deposits*. – 1999. – V. 41 (4). – P. 276–294.
11. Paragenesis and composition of ore minerals in the Randalls BIF-hosted gold deposits, Yilgarn Craton, Western Australia: Implications for the timing of deposit formation and constraints on gold sources / J.A. Steadman, R.R. Large, G.J. Davidson, S.W. Bull, J. Thompson, T.R. Ireland, P. Holden // *Precambrian Research*. – 2014. – V. 243. – P. 110–132.
12. Anomaly Geochemical Fields in Siberian Hydrothermal Gold Deposits / V.G. Voroshilov, O.V. Savinova, Y.S. Ananjev, R.N. Abramova // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2014. – V. 21. – P. 1–6. DOI: 10.1088/1755-1315/21/1/012009.
13. Mineralogical, chemical and micromorphological studies of the argillic alteration zone of the epithermal gold deposit Ovacik, Western Turkey: tools for applied and genetic economic geology / H.G. Dill, R. Dohrmann, S. Kaufhold, G. Cicek // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2014. – V. 148. – P. 105–127.
14. Estimating Gold-ore Mineralization Potential Within Topolninsk Ore Field (Gorny Altai) / T. Timkin, V. Voroshilov, O. Askanakova, T. Cherkasova, A. Chernyshov, T. Korotchenko // *Earth and Environmental Science: IOP Conference Series*. – 2015. – V. 43. DOI: 10.1088/1755-1315/27/1/012010.
15. Sinkina E.A., Savinova O.V., Nepryakhina O.B. Geology, mineralogy and fluid inclusion studies of the Chertovo Koryto deposit, North Transbaikalia, Russia // *Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining: 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM 2016*. – Albena, Bulgaria, 30 June 2016 – 6 July 2016. Code 124231. DOI: 10.5593/SGEM2016/B11/S01.028.
16. Peculiarities of pyrrhotite mineralization in the Chertovo Koryto deposit (Patom Uplands) / E.A. Sinkina, O.V. Savinova, O.B. Nepryakhina, Yu.V. Kolbysheva // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2016. – V. 43. DOI: 10.1088/1755-1315/43/1/012011.
17. Formation of epizonal gold mineralization within the Latimojong Metamorphic Complex, Sulawesi, Indonesia: Evidence from mine-

- ralogy, fluid inclusions and Raman spectroscopy / A.Y.A. Hakim, F. Melcher, W. Prochaska, R. Bakker, G. Rantitsch // *Ore Geology Reviews*. – 2018. – V. 97. – P. 88–108.
18. Коробейников А.Ф., Пшеничкин А.Я. Геохимические особенности пирита золоторудных месторождений // *Геохимия*. – 1985. – № 1. – С. 93–104.
19. Пириты золоторудных месторождений (свойства, зональность, практическое применение) / А.Ф. Коробейников, В.А. Нарсеев, А.Я. Пшеничкин, П.С. Ревякин, Ч.Х. Арифудов. – М.: ЦНИГРИ, 1993. – 216 с.
20. Пшеничкин А.Я. Кристалломорфология пирита и её использование в практике поисково-разведочных работ на золото // *Геология и геофизика*. – 1989. – № 11. – С. 65–75.
21. Булытников А.Я. Золоторудные формации и золотоносные провинции Алтае-Саянской горной системы // *Труды Томского государственного университета*. – 1948. – Т. 102. – С. 299.
22. Рудно-метасоматическая и геохимическая зональность золоторудных полей и месторождений складчатых поясов Сибири / А.Ф. Коробейников, Ю.С. Ананьев, А.И. Гусев, В.Г. Ворошилов, Г.Г. Номоконова, А.Я. Пшеничкин, Т.В. Тимкин / отв. ред. А.Ф. Коробейников – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – 458 с.
23. Ворошилов В.Г., Ананьев Ю.С. Рудно-метасоматическая и геохимическая зональность Каратавского рудопроявления золота (Восточный Саян) // *Известия Томского политехнического университета*. – 2003. – Т. 306. – № 4. – С. 33–38.
24. Кузнецов Ю.А. Главные типы магматических формаций. – М.: Недра, 1964. – 387 с.
25. Беззубцев В.В., Дятлова И.Н. Некоторые проблемы стратиграфии верхнего рифея–кембрия центральной части Саяно-Алтайской складчатой области (в свете усовершенствования серийных легенд ГДП-200/2) // URL: <http://www.geologica.ru/?p=80#more-80> (дата обращения: 10.10.2018).
26. Шиндинский плутон Ольховского гранитоидного комплекса (Восточный Саян) / Г.В. Поляков, Г.С. Федосеев, А.Е. Телешев, С.М. Николаев // *Магматические формации Алтае-Саянской складчатой области*. – М.: Наука, 1965. – С. 84–111.
27. Коробейников А.Ф. Нетрадиционные комплексные золото-платиноидные месторождения складчатых поясов. – Новосибирск: СО РАН НИЦ ОИГГМ, 1999. – 237 с.
28. Пшеничкин А.Я. Термоэлектрические свойства пиритов некоторых золоторудных месторождений различных типов // *Известия Томского политехнического института*. – 1977. – Т. 247. – С. 74–78.
29. Пшеничкин А.Я., Гаврилов Р.Ю. Пириты западного фланга Сухоложского золоторудного поля (Ленский рудный район) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329. – № 5. – С. 135–143.
30. Абдуллаев Г.К. К вопросу о морфологии кристаллов пирита с условиями их образования. – *Доклады АН АзербССР*. – 1957. – Т. 13. – № 1. – С. 43–48.
31. Джафаров Ч.Д. Кристалломорфология пирита и её минералогическое значение. – Баку: Элм, 1970. – 118 с.
32. Пшеничкин А.Я., Коробейников А.Ф., Мацюшевский А.В. Особенности кристалломорфологии и термо-эдс пиритов золоторудных месторождений различных типов // *Известия Томского политехнического института*. – 1976. – Т. 260. – С. 39–48.

Поступила 30.10.2018 г.

Информация об авторах

Пшеничкин А.Я., кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией геологии золота отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Гаврилов Р.Ю., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDK 553.411:549.324.31

TYPOMORPHISM OF PYRITES OF THE OLHOVSK-CHIBIZHEK GOLD FIELD (EAST SAYAN)

Anatoliy Ya. Pshenichkin¹,

paya@tpu.ru

Roman Yu. Gavrilov¹,

GavrilovRY@tpu.ru

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

The relevance of the work is caused by the need for a comprehensive mineralogical-geochemical study of gold deposits to create predictive-search models of ore objects.

The aim of the research is to study the typomorphic properties of pyrite (crystallomorphology, element-impurities, thermo-emf) from different-temperature mineral associations and generations of ore bodies and near-ore metasomatites of gold ore deposits in the Olkhovsko-Chibizhek ore field.

Methods: crystallomorphology, thermo-emf, statistical processing of geochemical data, spatial modeling of typomorphic properties of pyrite.

Results. Typomorphic properties of pyrite-crystal – morphology, impurity elements, thermo-emf, naturally vary in the volume of ore bodies in the Olkhovsko-Chibizhek ore field deposits and from early high-temperature mineral associations to the final stages of formation of deposits. Pyrites of deposits of the ore field are mainly represented by crystals of cubic habit, the number of crystals of which regularly decreases from west to east (and wave-like with the depth of ore bodies with wave amplitude 200...240 m) from Lysogorskoe to Medvezhye and Konstantinovskoe deposits. The greatest combination resistance of pyrite crystals in {100}+{210}, {100}+{210}+{111}, and at Lysogorskoe deposit – {100}+{321} (more than 50 %), where the {321} face crystals is poorly developed and is characteristic of low-temperature mineral associations and upper parts of ore bodies. Pyrites of ore bodies of deposits are enriched with Ag, Pb, Zn, Pt, As and especially Au, which are very characteristic for many gold ore objects in Siberia and other regions. In the pyrites of the upper parts of ore zones and overhead haloes, the concentrations of Ag, Ba, Sb, and Hg are high, and the pyrites of the middle parts of ore bodies and ore columns are greatly enriched in Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Bi, Pt, in the basal areas and in places of their wedging along the strike and dip in pyrite, Ni, Co, U, often As. Increased concentrations of Pt and Pd were detected in the pyrite deposits of the ore field and in the ephes of the Olkhovsk concentrator. Pyrites of ore bodies and ore metasomatites of ore field deposits have predominant electronic (Konstantinovskoe), electron-hole (Medvezhye) or hole (Lysogorskoe) conductivity. With the depth of ore bodies and from the west to the east of the ore field from Lysogorskoe to Medvezhye and Konstantinovskoe deposits, the electronic type of conductivity of pyrites naturally increases, both from productive mineral associations and from near-ore metasomatites. Based on the revealed typomorphic features of pyrite: crystallomorphology, element-impurities and thermo-emf, regularly changing in space and time, one can judge the level of erosion cut of ore bodies and deposits, their prospects to depth and flanks. Mineralogical mapping of pyrite to gold must be carried out (in conjunction with other methods of investigation) at all stages of geological exploration.

Key words:

Gold mineralization, pyrite, crystal morphology, thermal electromotive force, impurity elements.

REFERENCES

1. Yushkin N.P. *Topomineralogiya* [Topomineralogy]. Moscow, Nedra Publ., 1982. 288 p.
2. Litoshko D.N. *Topomineralogiya medno-molibdenovoy rudnoy formatsii Polyarnogo Urala* [Topomineralogy of a copper-molybdenum ore formation of Polar Ural Mountains]. Leningrad, Nauka Publ., 1988. 212 p.
3. Savage K.S., Stefan D., Lehner S.W. Impurities and heterogeneity in pyrite: Influences on electrical properties and oxidation products. *Applied Geochemistry*, 2008, vol. 23, no. 2, pp. 103–120.
4. Koglin N., Frimmel H.E., Minter W.E.L., Brätz H. Trace-element characteristics of different pyrite types in Mesoproterozoic to Palaeoproterozoic placer deposits. *Mineralium Deposita*, 2010, vol. 45, no. 3, pp. 259–280.
5. Salvi S., Velásquez G., Miller J.M., Béziat D., Siebenaller L., Bourassa Y. The Pampe gold deposit (Ghana): Constraints on sulfide evolution during gold mineralization. *Ore Geology Reviews*, 2016, vol. 78, pp. 673–686.
6. Pshenichkin A.Ya. Ispolzovanie kristallomorfologii pirita pri mineralogicheskoy kartirovani zolotorudnykh mestorozhdeniy Altai-Sayanskoy skladchatoy oblasti [Use of crystal morphology of pyrite in mineralogical mapping of gold deposits of the Altai-Sayan folded region]. *Mineralogicheskoe kartirovanie rudonosnykh territoriy* [Mineralogical mapping of ore-bearing territories]. Sverdlovsk, UNSC of the USSR Academy of Sciences Publ., 1985. pp. 60–71.
7. Pshenichkin A., Oskina Y., Savinova O., Dolgaya T. Gold in Pyrite within Altai-Sayan Folded Belt Gold Deposits. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. Tomsk; Russian Federation; 7–11 April 2014, vol. 21. DOI: 10.1088/1755-1315/21/1/012005.
8. Sinkina E.A., Korovkin M.V., Savinova O.V., Makarova A.A. Reflectivity and microhardness of sulfide minerals as genetic information source (case study: Pyrite and arsenopyrite). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2016, vol. 33. DOI: 10.1088/1755-1315/33/1/012053.
9. Kontoniemi O., Johanson B., Kojonen K., Pakkanen L. Ore mineralogy of the Osikonmaki gold deposits, Rantasalmi, Southeastern Finland. *Geological Survey of Finland*, 1991, vol. 12, pp. 81–89.
10. Rusinova O.V., Rusinov V.L., Abramov S.S., Kuznetsova S.V., Vasyuta Yu.V. Wall Rock Alterations and Physicochemical Conditions of the Sovetsk Gold Deposit Formation (Enisei Ridge). *Geology of Ore Deposits*, 1999, vol. 41 (4), pp. 276–294.
11. Steadman J.A., Large R.R., Davidson G.J., Bull S.W., Thompson J., Ireland T.R., Holden P. Paragenesis and composition of ore minerals in the Randalls BIF-hosted gold deposits, Yilgarn Craton, Western Australia: Implications for the timing of deposit formation and constraints on gold sources. *Precambrian Research*, 2014, vol. 243, pp. 110–132.

12. Voroshilov V.G., Savinova O.V., Ananjev Y.S., Abramova R.N. Anomaly Geochemical Fields in Siberian Hydrothermal Gold Deposits. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2014, vol. 21, pp. 1–6. DOI: 10.1088/1755-1315/21/1/012009.
13. Dill H.G., Dohrmann R., Kaufhold S., Cicek G. Mineralogical, chemical and micromorphological studies of the argillic alteration zone of the epithermal gold deposit Ovacik, Western Turkey: tools for applied and genetic economic geology. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, vol. 148, pp. 105–127.
14. 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. 43. DOI: 10.1088/1755-1315/27/1/012010.
15. Sinkina E.A., Savinova O.V., Nepryakhina O.B. Geology, mineralogy and fluid inclusion studies of the Chertovo Koryto deposit, North Transbaikalia, Russia. *Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining: 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM 2016*. Albena, Bulgaria, 30 June 2016 – 6 July 2016; Code 124231. DOI: 10.5593/SGEM2016/B11/S01.028.
16. Sinkina E.A., Savinova O.V., Nepryakhina O.B., Kolbysheva Yu.V. Peculiarities of pyrrhotite mineralization in the Chertovo Koryto deposit (Patom Uplands). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2016, vol. 43. DOI: 10.1088/1755-1315/43/1/012011.
17. Hakim A.Y.A., Melcher F., Prochaska W., Bakker R., Rantitsch G. Formation of epizonal gold mineralization within the Latimojong Metamorphic Complex, Sulawesi, Indonesia: Evidence from mineralogy, fluid inclusions and Raman spectroscopy. *Ore Geology Reviews*, 2018, vol. 97, pp. 88–108.
18. Korobeynikov A.F., Pshenichkin A.Ya. Geokhimicheskie osobennosti piritov zolotorudnykh mestorozhdeniy [Geochemical features of pyrite of gold deposits]. *Geochemistry*, 1985, no. 1, pp. 93–104.
19. Korobeynikov A.F., Narseev V.A., Pshenichkin A.Ya., Revyakin P.S. *Pirity zolotorudnykh mestorozhdeniy (svoystva, zonalnost, prakticheskoe znachenie)* [Pyrites of gold fields (properties, zonality, practical value)]. Moscow, CNIGRI Publ., 1993. 213 p.
20. Pshenichkin A.Ya. Kristallomorfologiya piritov i ee ispolzovanie v praktike poiskovo-razvedochnykh rabot na zoloto [Pyrite crystal morphology and its use in the practice of exploration for gold]. *Russian Geology and Geophysics*, 1989, no. 11, pp. 65–75.
21. Bulynnikov A.Ya. Zolotorudnye formatsii i zolotonosnye provintsii Altae-Sayanskoy gornoy sistemy [Gold ore formations and gold-bearing provinces of the Altai-Sayan mountain system]. *Trudy Tomskogo gosudarstvennogo universiteta*, 1948, vol. 102, 299 p.
22. Korobeynikov A.F., Ananev Yu.S., Gusev A.I., Voroshilov V.G., Nomokonova G.G., Pshenichkin A.Ya., Timkin T.V. *Rudno-metasomaticheskaya i geokhimicheskaya zonalnost zolotorudnykh poley i mestorozhdeniy skladchatykh pojasov Sibiri* [Rudno-metamorphic and geochemical zonation of gold ore fields and deposits of the folded belts of Siberia]. Ed. by A.F. Korobeynikov. Tomsk, TPU Publ., 2013. 458 p.
23. Voroshilov V.G., Ananev Yu.S. Ore-metasomatic and geochemical zonality of the Karatavsky gold ore occurrence (East Sayan). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2003, vol. 306, no. 1, pp. 33–38. In Rus.
24. Kuznetsov Yu.A. *Glavnye tipy magmaticheskikh formatsiy* [The main types of igneous formations]. Moscow, Nedra Publ., 1964. 387 p.
25. Bezzubtsev V.V., Dyatlova I.N. *Nekotorye problemy stratigrafii verkhnego rifeya-kembriya tsentralnoy chasti Sayano-Altayskoy skladchatoy oblasti (v svete usovershenstvovaniya seriynykh legend GDP-200/2)* [Some problems of stratigraphy of the upper Riphean-Cambrian in the central part of the Sayano-Altai folded region (in the light of the improvement of the serial legends of the GDP-200/2)]. Available at: <http://www.geologica.su/?p=80#more-80> (accessed 10 October 2018).
26. Polyakov G.V., Fedoseev G.S., Teleshev A.E., Nikolaev S.M. Shindinsky pluton Olkhovskogo granitoidnogo kompleksa (Vostochny Sayan) [Shinda Pluton of the Olkhovsky Granitoid Complex (Eastern Sayan)]. *Magmaticheskie formatsii Altae-Sayanskoy skladchatoy oblasti* [Magmatic formations of Altai-Sayan folded area]. Moscow, Nauka Publ., 1965. pp. 84–111.
27. Korobeynikov A.F. *Netraditsionnye kompleksnye zoloto-platinoidnye mestorozhdeniya skladchatykh pojasov* [Non-traditional complex gold-platinoid deposits of folded belts]. Novosibirsk, SO RAN NIC OIGGM, 1999. 237 p.
28. Pshenichkin A.Ya. Termoelektricheskie svoystva piritov nekotorykh zolotorudnykh mestorozhdeniy razlichnykh tipov [Thermoelectric properties of pyrites of some gold ore deposits of various types]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic Institute*, 1977, vol. 247, pp. 74–78.
29. Pshenichkin A.Ya., Gavrilov R.Yu. Pyrites of the western flank of the Sukholozhsky gold ore field (Lena ore region). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 5, pp. 74–78. In Rus.
30. Abdullaev G.K. K voprosu o morfologii kristallov piritov s usloviyami k obrazovaniyu [On the morphology of pyrite crystals with the conditions of their formation]. *Doklady AN AzerbSSR*, 1957, vol. 13, no. 1, pp. 43–48.
31. Dzhabarov Ch.D. *Kristallomorfologiya piritov i ee mineralogicheskoe znachenie* [Crystallomorphology of pyrite and its mineralogical significance]. Baku, Elm. Publ., 1970. 118 p.
32. Pshenichkin A.Ya., Korobeynikov A.F., Matsyushevsky A.V. Osobennosti kristallomorfologii i termoelektricheskie svoystva piritov zolotorudnykh mestorozhdeniy razlichnykh tipov [Features of a crystallomorphology and thermoelectric properties of pyrites of gold fields of various types]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic Institute*, 1976, vol. 260, pp. 39–48.

Received: 30 October 2018.

Information about the authors

Anatoliy Ya. Pshenichkin, Cand. Sc., head of the department, National Research Tomsk Polytechnic University.

Roman Yu. Gavrilov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 621.3:62–52–83

МОДЕРНИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОПРИВОДА КОМПРЕССОРНОЙ СТАНЦИИ

Паюк Любовь Анатольевна¹,
pla@tpu.ru

Воронина Наталья Алексеевна¹,
voronina@tpu.ru

Логвиненко Анатолий Анатольевич²,
logvinenkotolya@rambler.ru

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

² ООО «Энергонефть Томск»,
Россия, 636785, г. Стрежевой, ул. Строителей, 95.

Актуальность работы обусловлена необходимостью модернизации различного оборудования на многих старых газокomppressorных станциях в связи с постройкой газопровода «Сила Сибири».

Цель работы: провести анализ пуска электропривода компрессорной установки перекачки природного газа после замены синхронного двигателя на асинхронный. Данная установка является частью большой системы газоснабжения Сибири и Дальнего Востока,

Методы: анализ и синтез замкнутых электромеханических систем, математическое описание электропривода переменного тока компрессора в осях x , y , 0 с законом управления U/f и учётом особенностей работы на «дожим» природного газа в системе его перекачки. Кроме того, были учтены изменения внутренних параметров исполнительного двигателя (фирмы Siemens типа 1TA2832–4AU01-Z) при увеличении частоты питающего напряжения в пределах от 70 до 150 Гц, а именно уменьшение активных и индуктивных сопротивлений обмоток статора и ротора на 8–12 %, и проведена оценка влияния частоты на динамические показатели электропривода компрессора.

Результаты. Получили полную автоматизацию подачи и перекачки природного газа, установили, что изменение частоты питающего напряжения в два раза приводит к увеличению пускового момента на 13 %. Установили, что частота питающего напряжения, равная 136 Гц, является наиболее оптимальной, т. к. позволяет снизить рабочие токи в цепях обмоток статора исполнительного двигателя и устранить проблему бросков токов при пуске, что, в свою очередь, позволило уменьшить потребление электроэнергии в компрессорном цехе на 15–18 %.

Ключевые слова:

Газокomppressorная станция, электропривод компрессора, «дожим» газа, рабочее давление, время переходного процесса, модернизация.

Введение

Улучшением энергосбережения компрессорных станций магистральных газопроводов занимаются как отечественные [1, 2], так и иностранные ученые [3–6]. Исходя их обзора литературных источников можно выделить два основных направления: эффективная экологически безопасная перекачка природного газа до конечного потребителя и разработка новых методов повышения эффективности работы компрессорных станций и их агрегатов [7].

Наиболее простым путем модернизации является уменьшение энергопотребления компрессорных центробежных машин, которые составляют до 40 % мощностей всей станции. Поэтому увеличение их коэффициента полезного действия (КПД) позволит уменьшить затраты на сжатие и перекачку газа. И здесь есть несколько путей решения данного вопроса: модернизация механических узлов и внедрение современных средств автоматизации с заменой или установкой дополнительного оборудования вплоть до применения нейронного программирования и систем прогнозирования сложных нелинейных систем [8, 9]. В первом случае устраня-

ются потери энергии компрессора в рабочих деталях (клапаны, патрубки и т. д.) [10–17], а во втором – реализация группового управления, глубокого дросселирования, обеспечение расширения рабочей точки [18]. Поэтому считаем, что комбинация двух подходов даст наибольший результат, т. к. будет учитывать сильные и слабые стороны обоих методов.

Отметим, что реконструкция газопровода имеет важное значение для обеспечения надёжности газоснабжения потребителей Сибирского федерального округа и Дальнего Востока. В связи с постройкой газопровода «Сила Сибири» наметилась тенденция развития и модернизации данной отрасли. Использование современных технологий и конструкторских решений позволяет повысить производительность работы станций, существенно сэкономить электроэнергию, а также повысить КПД газоперекачивающих агрегатов [2]. Поэтому в рамках реконструкции стационарной ГКС «Александровская» произвели замену старых синхронных электродвигателей на новые асинхронные, при этом используя преобразователи частоты для точного регулирования давления газа.

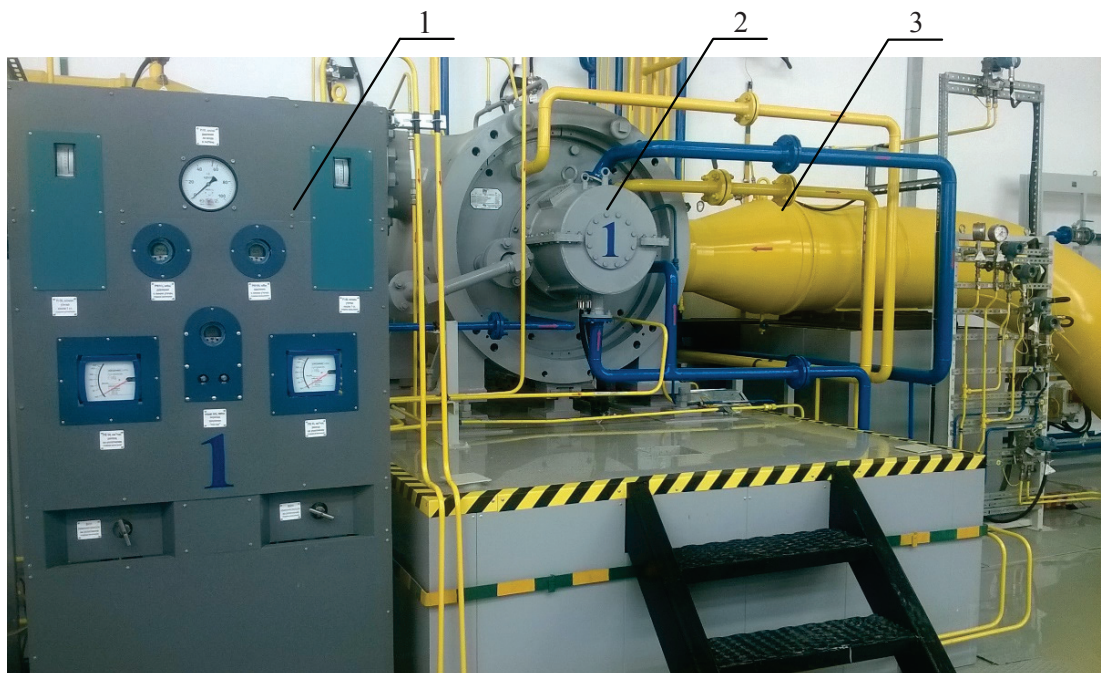


Рис. 1. Компрессорная установка: 1 – шкаф управления; 2 – компрессор; 3 – газовая труба

Fig. 1. Compressor system: 1 is the control cabinet; 2 is the compressor; 3 is the gas pipe

На данной ГКС используются центробежные нагнетатели (рис. 1), которые приводятся в движение при помощи электрического привода. Суммарная мощность электроприводов шести газоперекачивающих агрегатов (ГПА) составляет 24 МВт, по 4 МВт каждый. ГКС «Александровская» – головная станция, является первой после газоперерабатывающего завода в г. Нижневартовске.

Центробежные нагнетатели (рис. 1) компрессорной станции работают параллельно с сетью. Из магистрального газопровода транспортируемый газ поступает в вертикальные масляные пылеуловители. После пылеуловителей на пути транспортируемого газа установлены маслоуловитель и маслосорбент. Особенностью электропривода нагнетателя является его работа в сложных взрывоопасных условиях [19].

Достоинства и недостатки синхронных двигателей известны [20], поэтому остановимся на конкретных неполадках и особенностях, которые возникли при эксплуатации именно СТД 4000 кВт. Исследования показали, что:

- 1) прямой пуск СТД-4000–2 был настолько сложным, что щетки на токосъемных кольцах начинали искрить из-за того, что охладителем являлось масло, которое вследствие износа агрегата протекало;
- 2) отсутствует автоматизация процессов перекачки природного газа;
- 3) проблемы в системе автоматического воздушного охлаждения (АВО) носили систематический характер: в зимний период при пуске агрегата масло нагревалось до необходимой температуры электрическими тепло-нагревательными элементами (ТНЭ) мощностью 200 кВт, а

это энергозатратно и долговременно; летом же, система АВО оснащалась дополнительным водяным охлаждением;

- 4) подшипники агрегатов очень часто находились в ремонте, т. к. электрические и нагнетательные машины были массивны, а частота вращения вала центробежного нагнетателя составляла 8000 об/мин, что приводило к частым поломкам элементов ГПА, которые уже технически устарели.

В связи с невозможностью точного регулирования давления газа при помощи запорно-регулирующей арматуры, а также других недостатков при эксплуатации СД требуется заменить их на более современные. Заменой СТД-4000–2 может служить асинхронный электродвигатель с короткозамкнутым ротором [20, 21].

Устаревший СТД-4000–2 с мультипликатором обеспечивал синхронную частоту вращения 8000 об/мин. Высоковольтный электродвигатель АРМ-4000/10–2УХЛ4 имеет достаточно хорошие характеристики, но его синхронная частота вращения составляет 3000 об/мин, следовательно, также, как и для СТД-4000–2, будет необходим мультипликатор для повышения частоты вращения [20].

В качестве альтернативы российскому АД рассмотрим исполнительный двигатель фирмы Siemens типа 1TA2832–4AU01-Z (рис. 2) [22]. Конструктивной особенностью данного двигателя является использование короткозамкнутой обмотки, уложенной в пазы массивного ротора. Ротор изготовлен из никелевой стали, обмотка закреплена в пазах термодиффузионной сваркой. Гладкая наружная поверхность ротора позволяет снизить вентиляционные потери двигателя.



Рис. 2. Асинхронный двигатель Siemens 1TA2832-4AU01-Z в сборе с системой воздушного охлаждения

Fig. 2. Induction Motor Siemens 1TA2832-4AU01-Z assembly with air cooling system

К достоинствам системы ПЧ-АД с КЗ типа 1TA2832-4AU01-Z можно отнести: простоту в обслуживании, эксплуатации и конструкции; высокую надежность; безмасленное охлаждение посредством вентиляторов; плавную регулировку частоты вращения вала электродвигателя; плавную и точную регулировку давления газа; отсутствие подшипников – использование магнитных подвесов, следовательно, высокий КПД для массивного и высокомоощного двигателя; отсутствие редуктора. А к недостаткам относятся: малый пусковой момент и большой пусковой ток; высокая чувствительность к изменениям параметров в сети [22, 23].

Аварийные ситуации, часто возникающие в не-регулируемом электроприводе, можно избежать, применяя частотное регулирование скорости компрессора. Поэтому применение частотно-регулируемых электроприводов является актуальным для газоконпрессорных механизмов [22].

О методике структурного моделирования электропривода компрессора

В компрессорном цехе данной ГКС заменили шесть старых агрегатов СТД 4000 кВт на три агрегата АД с ПЧ 4000 кВт (рис. 2), один из которых находится в резерве. Паспортные данные АД: $P_n=4000$ кВт; $\eta=0,95$; $\cos\phi=0,74$; $n=8200$ об/мин [18]. Мощность агрегатов осталась прежней, но их количество сократилось в два раза и это связано с тем, что давление газа в газопроводе не превышает нормы, а значит, не требуется большого количества газоперекачивающих агрегатов.

На рис. 3 приведем функциональную схему электропривода компрессора с частотным управлением.

Считается, что при частотном управлении в замкнутом электроприводе учитывается влияние изменения частоты и напряжения на асинхронный двигатель. Применяя методику [24], выявили, что влияние частоты питающего напряжения есть, а именно, индуктивные сопротивления обмоток статора и ротора уменьшаются. Индуктивные сопротивления рассеяния обмоток статора и ротора АД рассчитываются с учетом [24] по следующим соотношениям:

$$L_{\sigma s} = \frac{1}{\omega^2} A_1 \frac{1}{D^2 l_s} \sum \lambda_1;$$

$$L_{\sigma r} = \frac{1}{\omega^2} A_1' \frac{1}{(D - 2\delta)^2 l_s} \sum \lambda_2, \quad (1)$$

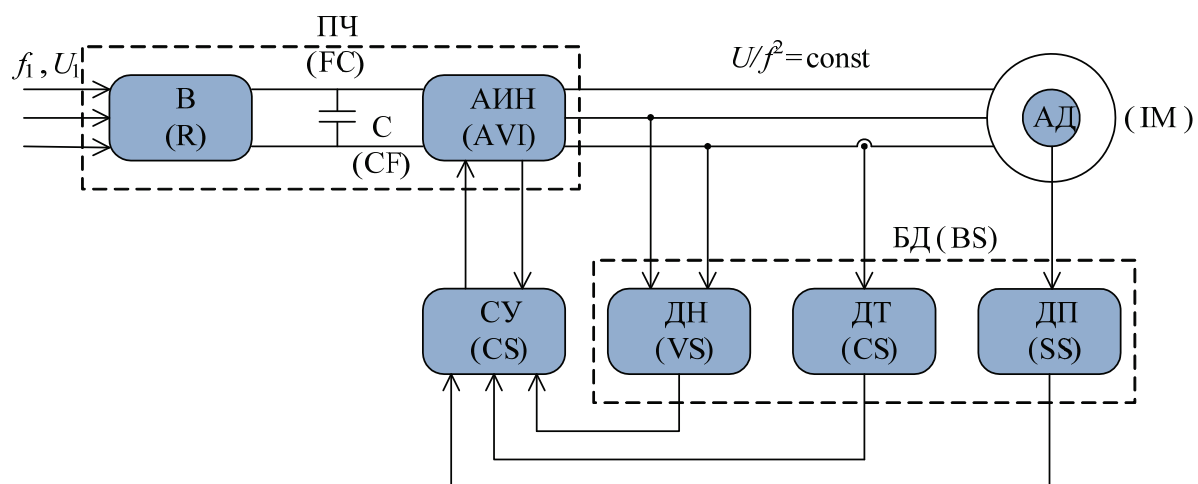


Рис. 3. Функциональная схема электропривода: В – выпрямитель; С – фильтр; АИН – автономный инвертор напряжения; ПЧ – преобразователь частоты; СУ – система управления выпрямителем и инвертором; АД – асинхронный двигатель; БД – блок датчиков; ДН – датчик напряжения; ДП – датчик потока; ДТ – датчик тока

Fig. 3. Function circuit electric drive: R is the rectifier; CF is the capacitor filter; AVI is the autonomous voltage inverter; FC is the frequency converter; CS is the control system; IM is the induction motor; BS is the block of sensors; VS is the voltage sensor; SS is the stream sensor; CS is the current sensor

где ω – угловая частота вращения поля статора; l_s – длина магнитопровода; δ – величина воздушного зазора; D – внутренний диаметр расточки статора; $q_{эф1}$, $q_{эф2}$ – сечения эффективных проводников обмоток статора и ротора; A_1 , A'_1 – коэффициенты, которые зависят от величин, при учёте рекомендаций [24].

Выражения (1) были использованы при формировании М-файла, который задаёт исходные данные для модели электропривода компрессора. На рис. 4 приведены зависимости внутренних параметров асинхронного двигателя от частоты питающего напряжения.

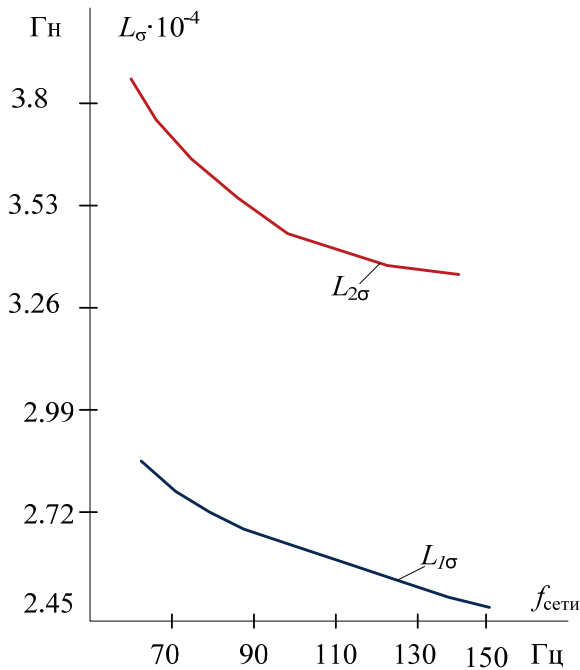


Рис. 4. Зависимости активного сопротивления обмотки статора и индуктивностей исполнительного двигателя от частоты питающей сети

Fig. 4. Dependences of active resistance of the stator winding and the inductances of the executive motor on supply network frequency

По результатам анализа выражений (1) была разработана модель электропривода компрессора, которая учитывает влияние частоты питающей сети на внутренние параметры асинхронного двигателя, согласно методике [25, 26].

Для математического описания используем обобщенную систему уравнений для асинхронного двигателя, которая имеет вид, согласно [26] (следует предположить, что $U_R=0$):

$$\begin{aligned} \bar{U}_s &= r_s \bar{i}_s + \frac{d\bar{\psi}_s}{dt} + j\alpha_k \bar{\psi}_s; \\ 0 &= r_R \bar{i}_R + \frac{d\bar{\psi}_R}{dt} + j(\alpha_k - p\vartheta_m) \bar{\psi}_R; \\ \bar{\psi}_s &= L_s \bar{i}_s + L_m \bar{i}_R; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{\psi}_R &= L_R \bar{i}_R + L_m \bar{i}_s; \\ m &= kMod(\bar{\psi}_i \bar{i}_k); \\ \bar{T}_m \frac{d\vartheta_m}{dt} &= m - m_n, \end{aligned} \quad (2)$$

где \bar{U}_s – проекции векторов напряжений статора и ротора на соответствующие оси координат; \bar{i}_s , \bar{i}_R – проекции векторов токов статора и ротора на соответствующие оси координат; $\bar{\psi}_s$, $\bar{\psi}_R$ – проекции векторов потокоцеплений статора и ротора на соответствующие оси координат; r_s , r_R – активные сопротивления статорной и роторной обмоток; α_k – относительная частота вращения системы координат; v_m – относительная частота вращения ротора; p – число пар полюсов; L_s , L_R – полные индуктивности обмоток статора и ротора, соответственно; L_m – взаимная индуктивность обмоток статора и ротора; \bar{v}_m – вектор скорости вращения поля ротора; m – электромагнитный момент исполнительного двигателя; m_n – механический момент двигателя; \bar{T}_m – механическая постоянная двигателя.

Методика преобразований уравнений общеизвестна и представлена в литературе [26, 27]. После преобразований уравнений равновесия (2) для имитационной модели АД в системе координат x , y , 0 примут следующий вид:

$$\begin{aligned} \bar{i}_{sx} &= \left(u_{sx} + x'_s \alpha_k i_{sy} + \frac{k_R}{T_R} \psi_{Rx} + p v_m k_R \psi_{Ry} \right) \frac{1/r}{1 + T'_s s}; \\ \bar{i}_{sy} &= \left(u_{sy} + x'_s \alpha_k i_{sx} + \frac{k_R}{T_R} \psi_{Ry} + p v_m k_R \psi_{Rx} \right) \frac{1/r}{1 + T'_s s}; \\ \bar{\psi}_{Rx} &= (k_R r_R i_{sx} + (\alpha_k - p v_m) \psi_{Ry}) \frac{T_R}{(1 + T_R s)}; \\ \bar{\psi}_{Ry} &= (k_R r_R i_{sy} - (\alpha_k - p v_m) \psi_{Rx}) \frac{T_R}{(1 + T_R s)}; \\ m &= k_R (\psi_{Rx} i_{sy} - \psi_{Ry} i_{sx}); \\ v_m &= \frac{1}{s} \left(\frac{1}{T_m} \right) (m - m_n); \\ \gamma &= \frac{1}{s} (\alpha_k), \end{aligned} \quad (3)$$

где \bar{i}_{si} , \bar{i}_{Ri} – проекции векторов токов статора и ротора на соответствующие оси координат; $\bar{\psi}_{si}$, $\bar{\psi}_{Ri}$ – проекции векторов потокоцеплений статора и ротора на соответствующие оси координат; x'_s – полное индуктивное сопротивление обмотки статора, приведенное к обмоткам ротора; k_R – коэффициент связи, обмотки статора с обмотками ротора; p – число пар полюсов; T_R , T'_s – постоянные времени электромагнитных переходных процессов в цепях статора и ротора, соответственно; s – оператор Лапласа; γ – относительное ускорение системы координат.

В качестве основных базовых величин выбираются амплитудные номинальные значения фазного напряжения и тока, а также номинальное значение

ние угловой частоты, согласно методике [26]. Базовые параметры двигателя сведены в табл. 1.

Таблица 1. Базовые параметры асинхронного двигателя типа 1TA2832-4AU01-Z

Table 1. Basic parameters of 1TA2832-4AU01-Z Induction Motor

Параметр Parameter	U_b , В	I_b , А	M_b , Н·м	m_n , о.е.	ω_b , 1/с	t_b , с
Величина Dimension	2694,1	1408	13255,5	0,75	858,5	0,0012

Коэффициенты модели уравнений (3) рассчитываем по известным выражениям, согласно методике [25], их численные значения приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры асинхронного двигателя типа 1TA2832-4AU01-Z фирмы Siemens в относительных единицах

Table 2. Parameters of 1TA2832-4AU01-Z Siemens Induction Motor in relative units

Параметр Parameter	r_R	r	k_r	x_s'	\bar{T}_R	T_s'	\bar{T}_m	M_n , Н·м
Величина Dimension	0,02	0,038	0,95	0,311	190	8,18	1167,6	4736

На рис. 5 приведена структурная схема замкнутого электропривода компрессора.

Сигнал задания по скорости воздействует на электропривод через задатчик интенсивности (ЗИ). Система регулирования относится к классу систем с полужамкнутому управлению. В быстрых процессах действует сигнал управления заданной частоты, что соответствует разомкнутому управлению. В медленных процессах действует обратная связь по измеренной угловой скорости асинхронного двигателя, что соответствует замкнутому управлению.

Нелинейная зависимость момента нагрузки от скорости двигателя рассчитывается по выражению:

$$M_c(\omega) = 0,05M_n + 0,95M_n \left(\frac{\omega}{\omega_n} \right)^2 = 236,817 + 0,0063\omega^2. \quad (4)$$

Подсистема «Function» реализует математическую функцию при законе регулирования

$U/f^2 = \text{const}$ [26] и так же используется при формировании нелинейного момента нагрузки (4):

$$U(f) = U_{1\phi} \frac{f^2}{f_n^2} = 0,102 f^2.$$

Исследование переходных процессов давления газа при пуске ГПА проводим на основании методики из литературы [26].

Для того чтобы определить давление на выходе ЭГПА, необходимо смоделировать нагнетатель. Воспользуемся формулой [28], которая позволяет определить давление газа на выходе нагнетателя в зависимости от его скорости:

$$P_{\text{вых}} = \left[1 + \left(\frac{n}{n_0} \right)^2 \frac{ZRT_{\text{вых}}}{ZRT_{\text{вх}}} (\varepsilon_0^\alpha - 1) \right] P_{\text{вх}}, \quad (5)$$

где n – частота вращения нагнетателя ГПА, об/мин; n_0 – номинальная частота вращения нагнетателя ГПА, об/мин; ε_0 – приведенная степень сжатия; R – газовая постоянная; $T_{\text{вых}}$ – температура газа на выходе из нагнетателя, °C; $T_{\text{вх}}$ – температура газа на входе нагнетателя, °C; $P_{\text{вых}}$ – давление на выходе из нагнетателя, МПа; $P_{\text{вх}}$ – давление на входе нагнетателя, МПа; α – политропный коэффициент полезного действия.

Учитывая изменение температуры газа при компримировании, выражение в формуле (5)

$\frac{ZRT_{\text{вых}}}{ZRT_{\text{вх}}}$ примем равным 1,2.

Получим:

$$P_{\text{вых}} = \left[1 + \left(\frac{n}{n_0} \right)^2 1,2(\varepsilon_0^\alpha - 1) \right] P_{\text{вх}}. \quad (6)$$

Далее принимаем: $P_{\text{вх}} = 3,5$ МПа; $\varepsilon_0 = 1,26$ о.е.; $n_0 = 8500$ об/мин; $\alpha = 0,85$.

Подставив данные в уравнение (6), находим давление на выходе при номинальной скорости двигателя:

$$P_{\text{вых}} = \left[1 + \left(\frac{8080}{8500} \right)^2 1,2 \cdot (1,26^{0,85} - 1) \right] \cdot 3,5 \cdot 10^6 = 4,367 \text{ МПа}.$$

Имитационная модель системы в среде Matlab Simulink представлена на рис. 6.

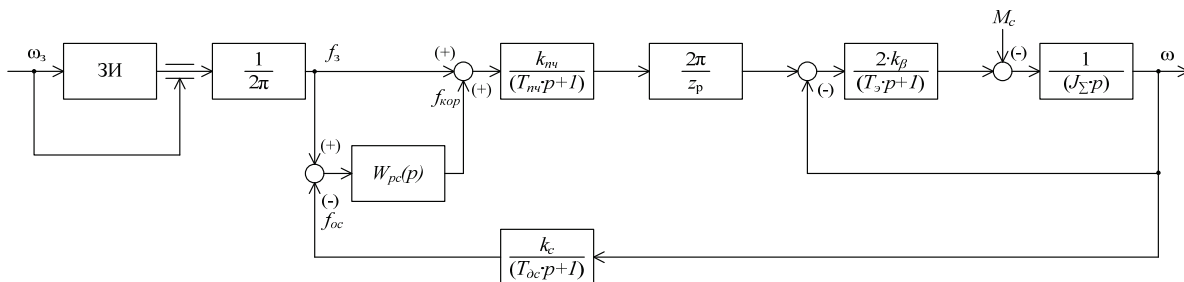


Рис. 5. Структурная схема электропривода компрессора с отрицательной обратной связью по скорости

Fig. 5. Block diagram of electric drive of the compressor with negative speed feedback

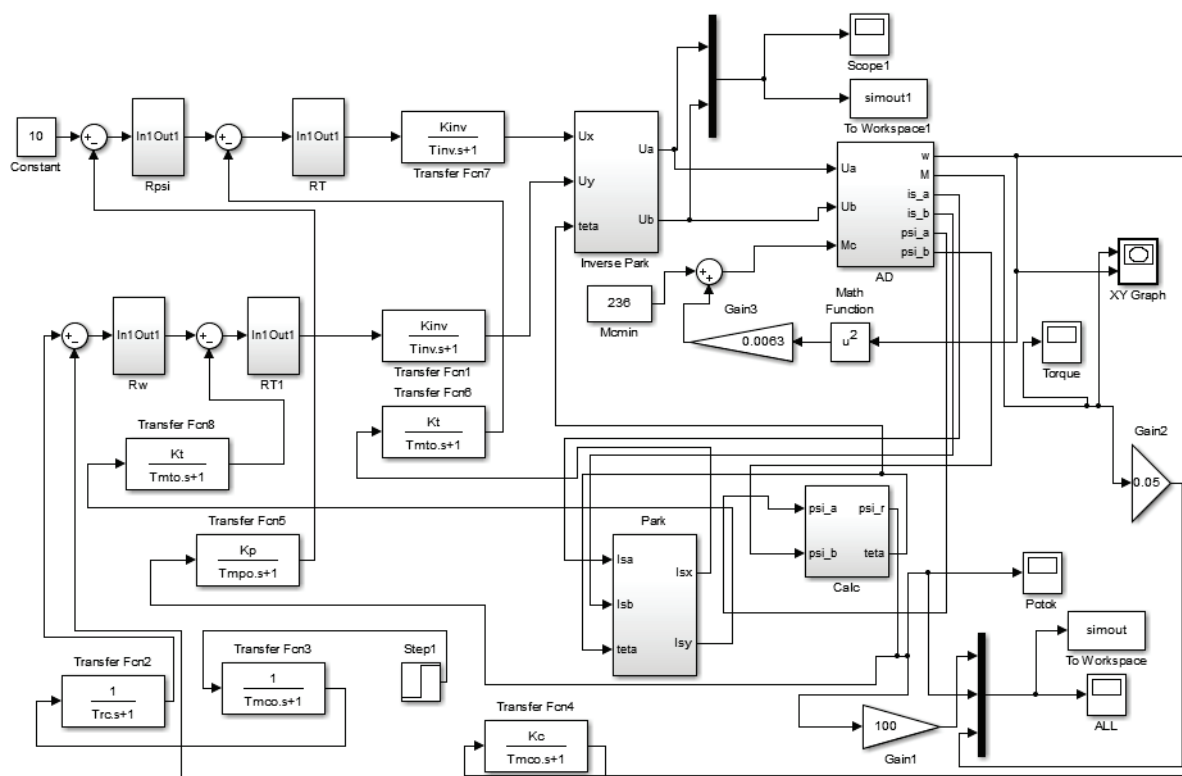


Рис. 6. Имитационная модель нагнетателя и асинхронного электропривода со скалярным управлением

Fig. 6. Simulation model of supercharger and asynchronous electric drive with scalar control

Результаты

В качестве результатов моделирования получили: динамическую электромеханическую характеристику при пуске электропривода компрессора на заданную частоту, а также изменение давления в системе подачи природного газа с имитацией процесса «дожима».

Процесс «дожима» осуществляется под частичной активной нагрузкой, т. е. в первую очередь открываются задвижки на газовом узле, и газ подается на ГПА, чтобы стравить воздух между газовым узлом и самими ГПА. Это необходимо для того, чтобы не образовалась воздушная пробка и не изменился химический состав газа. Затем производится пуск электрических двигателей. Газ, в свою очередь, «приходит» на ГПА под давлением и частично «помогает» раскрутить вал нагнетателя, а соответственно, сделать пуск АД более простым. Из рис. 7 видно, что пуск АД происходит в рабочем режиме.

Пуск двигателя осуществляется в пределах 900 секунд, т. к. данный тип АД имеет достаточно большие габариты и мощность. Вследствие этого АД не может выйти на номинальную частоту вращения за короткое время, в отличие от двигателей общепромышленного назначения.

Чтобы пуск исполнительного двигателя компрессорной установки был адекватен, используется задатчик интенсивности для имитации пуска АД в режиме «дожима». Ниже приведены графи-

ки переходных процессов угловой скорости вращения двигателя $\omega=f(t)$ и давления газа на выходе нагнетателя $P=f(t)$ от функции времени (рис. 8, 9).

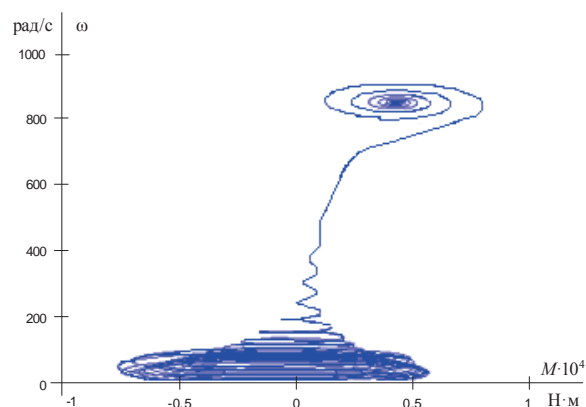


Рис. 7. Динамическая электромеханическая характеристика при прямом пуске электропривода с частотой $f=136,7$ Гц

Fig. 7. Dynamic electromechanical characteristic at start of the electric drive at frequency of 136,7 Hz

Результаты исследования переходных процессов давления газа при пуске электропривода на максимальную частоту полностью соответствуют паспортным данным газоперекачивающих агрегатов ($P_{вх}=3,5$ МПа; $P_{вх}=4,41$ МПа).

Кроме того, было проведено исследование влияния частоты питающей сети на ударные значения пускового электромагнитного момента (рис. 10).

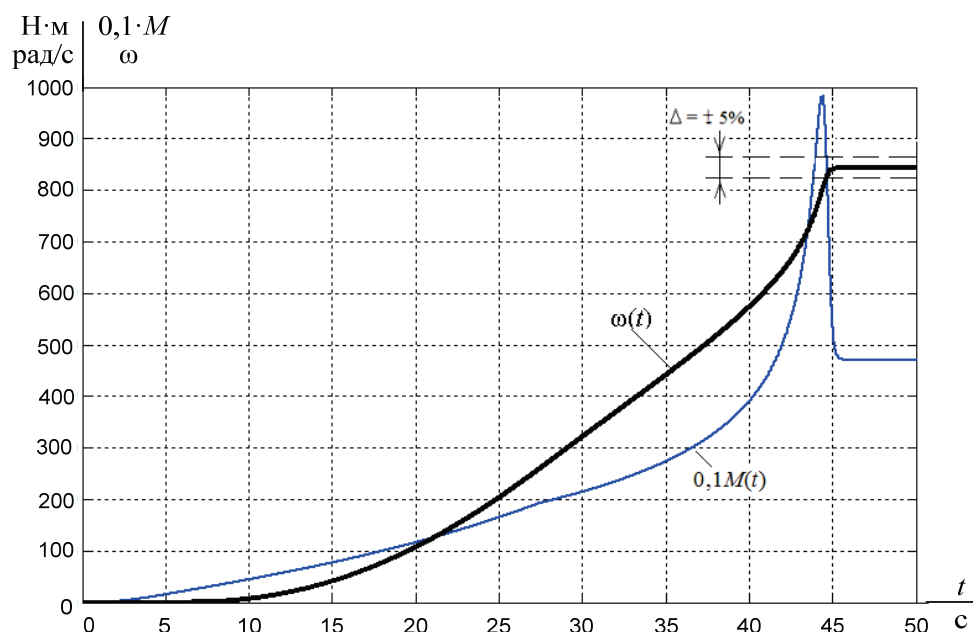


Рис. 8. Переходные процессы скорости и момента двигателя при пуске электропривода с задатчиком интенсивности на максимальную частоту

Fig. 8. Transient processes of speed and electromagnetic moment of the engine at start-up of the electric drive with the intensity selector to the maximum frequency

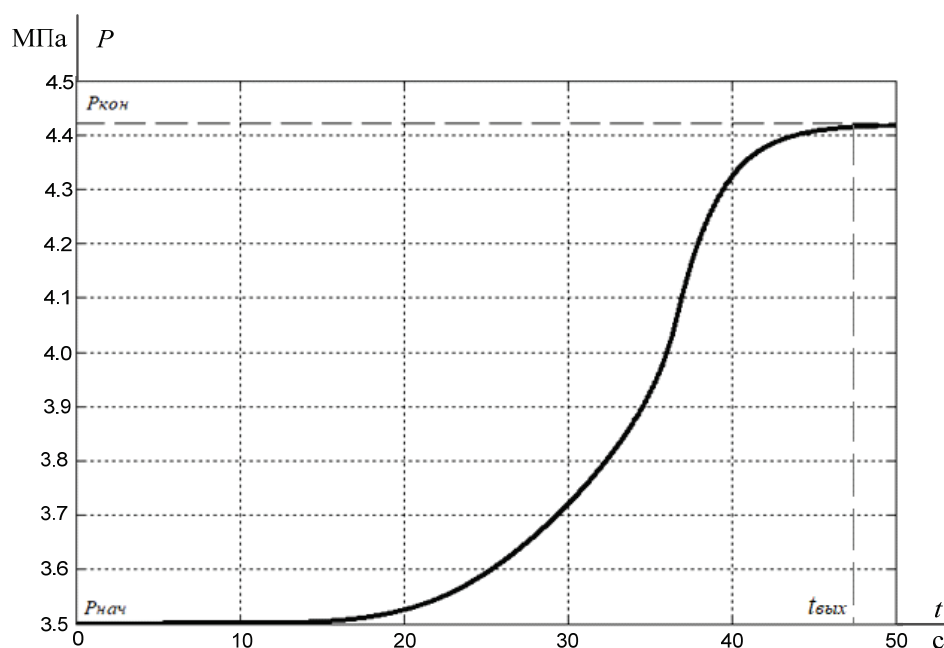


Рис. 9. Переходные процессы давления при пуске электропривода на максимальную частоту

Fig. 9. Transient processes of pressure at start-up of the electric drive with the intensity selector to the maximum frequency

Исследования показали, что увеличение частоты питающей сети в два раза способствует уменьшению значения ударного электромагнитного момента на 15–17 %. Следовательно, учитывая данное обстоятельство, можно улучшить динамические показатели замкнутого регулируемого электропривода компрессора.

Таким образом, применение регулируемого электропривода газоперекачивающих агрегатов на основе АД с КЗ типа 1TA2832–4AU01-Z фирмы Siemens позволяет создать новую технологию энергосбережения. Также современные технологии позволяют производить пуск ГПА и регулировку давления природного газа в газопроводе как на месте, так и дистанционно [22].

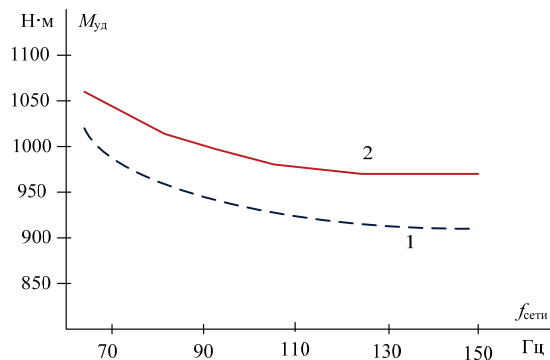


Рис. 10. Анализ влияния частоты питания на динамические показатели электропривода

Fig. 10. Analysis of power frequency influence on dynamic performance of the electric drive

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Способ энергосбережения энергоресурсов магистральных газопроводов на компрессорных станциях: пат. Рос. Федерация № 2171420, заявл. 30.12.99; опубл. 27.07.01, Бюл. № 21. – 5 с.
2. Неволин А.М., Плотников П.Н. Повышение эффективности работы аппаратов воздушного охлаждения масла газоперекачивающих агрегатов на базе газотурбинной установки ГТН-16 // Вестник Ужно-Уральского Университета. Серия: Энергетика. – 2014. – № 4. – С. 11–17.
3. Ri'os-Mercado R.Z., Borraz-Sanchez C. Optimization Problems in Natural Gas Transportation Systems: a State-of-the-Art Review // Applied Energy. – 2015. – V. 147. – P. 536–555. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.03.017
4. A comparison of automation techniques for optimization of compressor scheduling / H.H. Nguyen, V. Uraikul, C.W. Chan, P. Tontiwachwuthikul // Advances in Engineering Software. – 2008. – V. 39. – № 3. – P. 178–188. DOI: 10.1016/j.advengsoft.2007.02.003
5. Modernization of the Equipment of a Head Compressor Station / S. Jasson, P. Pätzold, A. Emde, R. Kurz // ASME Turbo Expo 2014: Turbine Technical Conference and Exposition. – Düsseldorf: ASME Pbl., 2014. – V. 3. – P. 6–18. DOI: 10.1115/GT2014-25135.
6. Operation Optimization of Natural Gas Transmission Pipelines Based on Stochastic Optimization Algorithms: a Review / X. Wu, C. Li, Y. He, W. Jia // Mathematical Problems in Engineering. – 2018. DOI: 10.1155/2018/1267045
7. Кочкин П.А., Мухин И.Н. Методы повышения эффективности работы компрессорных станций // Информатизация и Системы Управления в промышленности. – 2009. – № 3 (23). – С. 15–22.
8. An NSGA-II based multiobjective optimization for combined gas and electricity network expansion planning / Y. Hu, Z. Bie, T. Ding, Y. Lin et al. // Applied Energy. – 2016. – V. 167. – P. 280–293. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.10.148.
9. Боловин Е.В., Глазырин А.С. Метод идентификации параметров погружных асинхронных электродвигателей установок электроприводных центробежных насосов для добычи нефти // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 1. – С. 123–131.
10. Kurz R., Brun K. Process control for compression systems // Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. – 2017. – V. 140. – № 2. DOI: 10.1115/1.4037723
11. Restrepo B., Tucker D., Banta L.E. Recursive System Identification and Simulation of Model Predictive Control Based on Experimental Data to Control the Cathode Side Parameters of the Hy-

Заключение

Замена старых синхронных двигателей типа СТД-4000–2 на систему ПЧ-АД с КЗ типа 1TA2832–4AU01-Z производства фирмы Siemens привела к тому, что процесс «дожима» газа стал более безопасным, автоматизированным и эффективным.

Учет влияния частоты питающего напряжения на внутренние параметры исполнительного двигателя, а именно уменьшение их на 12 %, приводит к уменьшению пускового момента на 15 %.

Все шаги по модернизации компрессорного оборудования (ГКС в целом) привели к его лучшей работоспособности и безотказности, что для резервного объекта большой газотранспортной системы является основополагающим.

- brid Fuel Cell/Gas Turbine // J. Electrochem. En. Conv. Stor. – 2017. – V. 14. – № 3. – P. 1145–1161. DOI: 10.1115/1.4036944
12. Validation of nominations in gas network optimization: Models, methods, and solutions. Optimization Methods and Software / M. Pfetsch, A. Fügenschuh, B. Geißler, N. Geißler, R. Golmer, B. Hiller, J. Humpola, T. Koch, T. Lehmann, A. Martin, A. Morsi, J. Rövekamp, L. Schewe, M. Schmidt, R. Schultz, R. Schwarz, J. Schweiger, C. Stangl, M. Steinbach, S. Vigerske, B. Willert. – Abingdon: Taylor & Francis Publ., 2015. – 361 p.
13. Efficient Dynamic Compressor Optimization in Natural Gas Transmission Systems / T.W.K. Mak, P. Van Hentenryck, A. Zlotnik, H. Hijazi, R. Bent // American Control Conference. – Boston, 2016. – V. 32. – P. 7484–7491. DOI: 10.1109/ACC.2016.7526855
14. Nai-Yuan Chiang, Zavala V. Large-scale optimal control of interconnected natural gas and electrical transmission systems // Applied Energy. – April 2016. – P. 226–235. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.01.017
15. Модульная компрессорная станция: пат. Рос. Федерация № 2463515, заявл. 05.05.11; опубл. 10.10.12, Бюл. № 28. – 8 с.
16. Дожимная компрессорная станция газопровода: пат. Рос. Федерация № 2463515, заявл. 26.03.04; опубл. 27.06.06, Бюл. № 18. – 16 с.
17. Компрессорная установка: пат. Рос. Федерация № 2529431C1, заявл. 23.07.13; опубл. 27.09.14, Бюл. № 27. – 8 с.
18. Блочный компрессорный агрегат: пат. Рос. Федерация № 2511957, заявл. 21.11.12; опубл. 10.04.14, Бюл. № 10. – 10 с.
19. ГОСТ 12.0.003–74. Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 5 с.
20. Машины электрические: справочник. Т. 3: Машины электрические большой мощности. Ч. 2: Электродвигатели синхронные, генераторы синхронные. – М.: Изд-во ВНИИстандартэлектро, 1990. – 182 с.
21. Машины электрические справочник. Т. 3: Машины электрические большой мощности. Ч. 1: Электродвигатели асинхронные. – М.: Изд-во ВНИИстандартэлектро, 1990. – 263 с.
22. Газовые турбины «Siemens» // Siemens. URL: <https://www.energy.siemens.com/ru/ru/mechanical-drives/gas-turbines/> (дата обращения: 10.02.2018)
23. Инструкция по эксплуатации ЭГПА-4,0/8200–56/1,26-Р, ОАО «Газпром», ООО «Газпром трансгаз Томск», Томское линейное управление магистральных газопроводов, 2011. – 73 с.
24. Aristov A.V., Aristova L.I., Ekkert I.A. The control system of electric vibrating motor under the potential phase modulation //

- Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS): Proc. of the International Conference. – Tomsk: IEEE, 2015. – 4 p. DOI: 10.1109/MEACS.2015.7414854
25. An Asynchronous Electric Drive with the Indirect Control of the Output Variables / A.V. Glazachev, Y.N. Dementiev, I.V. Rakov, A.D. Umurzakova // MATEC Web of Conferences. – 2017. – V. 91. – 6 p. DOI: 10.1051/mateconf/20179101039
26. Чернышев А.Ю., Дементьев Ю.Н., Чернышев И.А. Электропривод переменного тока. 2-е изд. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – 210 с.
27. Bezv D., Payuk L., Voronina N. The Controlled Electric Drive of the Automatic Cooling System of the Engine Room on a Vessel // MATEC Web of Conferences. – 2017. – V. 91. DOI: 10.1051/mateconf/20179101037
28. Соколова И.Ю., Теслева Е.П. Насосы, вентиляторы, компрессоры (Нагнетатели) // Международный журнал экспериментального образования. – 2016. – № 6. – Ч. 1. – С. 125–128; URL: <http://www.expeducation.ru/ru/article/view?id=10174> (дата обращения: 27.05.2018).

Поступила 16.10.2018 г.

Информация об авторах

Паук Л.А., кандидат технических наук, старший преподаватель отделения Электроэнергетики и электротехники, Инженерной школы Энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Воронина Н.А., кандидат технических наук, доцент отделения Электроэнергетики и электротехники, Инженерной школы Энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Логвиненко А.А., электромонтер по ремонту и обслуживанию электрооборудования ООО «Энергонефть Томск».

UDC 621.3:62–52–83

MODERNIZATION OF ELECTRIC DRIVE OF COMPRESSOR STATION

Lyubov A. Payuk¹,
pla@tpu.ru

Nataliya A. Voronina¹,
voronina@tpu.ru

Anatoliy A. Logvinenko²,
logvinenkotolya@rambler.ru

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

² Company «Energoneft Tomsk»,
95, Stroiteley street, Strezhevoy, 636785, Russia.

The relevance of the work is caused by the need to modernize various equipment at many old gas compressor stations due to the construction of the «Siberia Power» gas pipeline.

The aim of the research is to analyze the operation of electric drive of a compressor unit for pumping natural gas, which is a part of a large gas supply system in Siberia and the Far East, after replacement of a synchronous motor by an asynchronous one.

Methods: analysis and synthesis of closed electromechanical systems, mathematical description of the AC drive of the compressor in axes x , y , 0 with the control law U/F^2 and taking into account the peculiarities of natural gas «booster» operation in the system of its pumping. In addition, the authors have considered the changes in internal parameters of the executive motor (Siemens company type 1TA2832–4AU01–Z) at increase in supply voltage frequency in the range from 70 to 150 Hz, namely a decrease in active and inductive resistances of stator and rotor windings by 8–12 %, and evaluated the frequency effect on the dynamic performance of the compressor electric drive.

Results. The authors have obtained complete automation of natural gas supply and pumping; it was found out that double change in supply voltage frequency results in increase of starting torque by 13 %. It was determined that supply voltage frequency, equal to 136 Hz, was the most optimal, as it allows reducing working currents in the chains of the stator of the executive motor and eliminating the problem of current spikes during start-up, which allowed reducing the consumption of electric energy in the compressor shop by 15–18 %.

Key words:

Gas compressor station, compressor electric drive, gas «booster», working pressure, transient time, modernization.

REFERENCES

1. Shpileva V.A., Kamenskikh I.A. *Sposob Energoberezheniya energoresursov magistralnykh gazoprovodov na kompressornykh stantsiyakh* [Method of energy saving of energy resources of main gas pipelines at compressor stations]. Patent RF no. 2171420, 2001.
2. Nevolin A.M., Plotnikov P.N. Increase of efficiency of operation of air cooling devices for oil of gas pumping units on the basis of GTN-16 gas turbine unit. *Bulletin of the South Ural State University Series «Power Engineering»*, 2014, vol. 14, no. 4, pp. 11–17. In Rus.
3. Ri'os-Mercado R.Z., Borraz-Sanchez C. Optimization Problems in Natural Gas Transportation Systems: a State-of-the-Art Review. *Applied Energy*, 2015, vol. 147, pp. 536–555. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.03.017
4. Nguyen H.H., Uraikul V., Chan C.W., Tontiwachwuthikul P. A comparison of automation techniques for optimization of compressor scheduling. *Advances in Engineering Software*, 2008, vol. 39, no. 3, pp. 178–188. DOI: 10.1016/j.advengsoft.2007.02.003.
5. Jasson S., Pätzold P., Emde A., Kurz R. Modernization of the Equipment of a Head Compressor Station. *ASME Turbo Expo 2014: Turbine Technical Conference and Exposition*. Düsseldorf, ASME Publ., 2014. Vol. 3, pp. 6–18. DOI: 10.1115/GT2014–25135.
6. Wu X., Li C., He Y., Jia W. Operation Optimization of Natural Gas Transmission Pipelines Based on Stochastic Optimization Algorithms: a Review. *Mathematical Problems in Engineering*, 2018, pp. 18. DOI: 10.1155/2018/1267045
7. Kochkin P.A., Mukhin I.N. Metody povysheniya effektivnosti raboty kompressornykh stantsiy [Methods for improving the efficiency of compressor station operation]. *Informatizatsiya i Sistemy Upravleniya v promyshlennosti*, 2009, vol. 23, no. 3, pp. 15–22.
8. Hu Y., Bie Z., Ding T., Lin Y. An NSGA-II based multiobjective optimization for combined gas and electricity network expansion planning. *Applied Energy*, 2016, vol. 167, pp. 280–293. DOI: /10.1016/j.apenergy.2015.10.148.
9. Bolovin E.V., Glazyrin A.S. Method for identifying parameters of submersible induction motors of electrical submersible pump units for oil production. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 1, pp. 123–131.
10. Kurz R., Brun K. Process control for compression systems. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2017, vol. 140, pp. 309–3016. DOI: 10.1115/1.4037723
11. Restrepo B., Tucker D., Banta L.E. Recursive System Identification and Simulation of Model Predictive Control Based on Experimental Data to Control the Cathode Side Parameters of the Hybrid Fuel Cell/Gas Turbine. *J. Electrochem. En. Conv. Stor.*, 2017, vol. 14, no. 3, pp. 1145–1161. DOI: 10.1115/1.4036944
12. Pfetsch M., Föugenschuh A., Geisler B., Geisler N., Golmer R., Hiller B., Humpola J., Koch T., Lehmann T., Martin A., Morsi A., Röverkamp J., Schewe L., Schmidt M., Schultz R., Schwarz R., Schweiger J., Stangl C., Steinbach M., Vigerske S., Willert B. *Validation of nominations in gas network optimization: Models, methods, and solutions. Optimization Methods and Software*. Abingdon, Taylor & Francis Publ., 2015. 361 p.
13. Mak T.W.K., Van Hentenryck P., Zlotnik A., Hijazi H., Bent R. Efficient dynamic compressor optimization in natural gas transmission systems. *American Control Conference*, 2016, vol. 32, pp. 7484–7491 DOI: 10.1109/ACC.2016.7526855

14. Chiang Nai-Y., Zavala V. Large-scale optimal control of interconnected natural gas and electrical transmission systems. *Applied Energy*, 2016, vol. 168, Iss. C, pp. 226–235. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.01.017
15. Savchenkov S.V., Repin D.G., Kolobov Yu.O., Shchepkin K.V., Misin S.Yu. *Modulnaya kompressornaya stantsiya* [Modular compressor station]. Patent RF no. 2463515, 2012.
16. Selivanov N.P. *Dozhimnaya kompressornaya stantsiya gazoprovoda* [Gas booster compressor station]. Patent RF no. 2463515, 2006.
17. Kurochkin A.V. *Kompressornaya ustanovka* [Compressor plant]. Patent RF no. 2529431C1, 2014.
18. Zalyalov M.F. *Blochny kompressorny agregat* [Block compressor unit]. Patent RF no. 2511957, 2014.
19. GOST 12.0.003–74. *Sistema standartov bezopasnosti truda. Opasnye i vrednye proizvodstvennye faktory. Klassifikatsiya* [State Standard 12.0.003–74 Occupational safety standards system. Dangerous and harmful production effects. Classification]. Moscow, IPK Publishing house of standards, 2002. 5 p.
20. *Mashiny Elektricheskie: spravochnik* [Electric machines: reference book]. T. 3: Mashiny elektricheskie bolshoy moshchnosti. № 2: Elektrodvigateli sinkhronnye, generatory sinkhronnye [Vol. 3. Electric Power Machines. No. 2. Synchronous electric motors, synchronous generators]. Moscow, VNIStandartelektro Publ., 1990. 182 p.
21. *Mashiny Elektricheskie: spravochnik* [Electric machines: reference book]. T. 3: Mashiny elektricheskie bolshoy moshchnosti. № 1: Elektrodvigateli asinkhronnye [Vol. 3. Electric Power Machines. No. 1. Asynchronous electric motors]. Moscow, VNIStandartelektro Publ., 1990. 263 p.
22. *Privody mekhanicheskikh ustroystv* [Drives of mechanical devices]. Available at: <https://www.energy.siemens.com/ru/ru/mechanical-drives/gas-turbines/> (accessed 7 February 2018).
23. *Instruktsiya po ekspluatatsii EGPA-4,0/8200–56/1,26-P* [Operating instructions EGPA-4,0/8200–56 / 1,26-R]. PC «Gazpromtransgaz Tomsk, 2001. 73 p.
24. Aristov A.V., Aristova L.I., Ekkert I.A. The control system of electric vibrating motor under the potential phase modulation. *Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS): Proc. of the International Conference*. Tomsk, 2015. 4 p. DOI: 10.1109/MEACS.2015.7414854
25. Glazachev A.V., Dementiev Y.N., Rakov I.V., Umurzakova A.D. An Asynchronous Electric Drive with the Indirect Control of the Output Variables. *MATEC Web of Conferences*, 2017. Vol. 91. 6 p. DOI: 10.1051/mateconf/20179101039
26. Chernyshov A.Yu., Dementiev Yu.N., Chernyshov I.A. *Elektroprivod peremennogo toka* [Electric drive of alternating current]. Tomsk, TPU Publ. house, 2015. 210 p.
27. Bezv D., Payuk L., Voronina N. The Controlled Electric Drive of the Automatic Cooling System of the Engine Room on a Vessel. *MATEC Web of Conferences*, 2017. Vol. 91. DOI: 10.1051/mateconf/20179101037
28. Sokolova I.Yu., Tesleva E.P. Nasosy, ventilyatory, kompressory (Nagnetateli) [Pumps, fans, compressors (Superchargers)]. *Mezhdunarodny zhurnal eksperimentalnogo obrazovaniya*, 2016, no. 6 (1), pp. 125–128. Available at: <http://www.expeducation.ru/ru/article/view?id=10174> (accessed: 22 May 2018).

Received: 16 October 2018.

Information about the authors

Lyubov A. Payuk, Cand. Sc., senior lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University.

Nataliya A. Voronina, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Anatoliy A. Logvinenko, electrician, Company «Energoneft Tomsk».

УДК 553.411.071

МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ ЗОЛОТА КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ ТОМЬ-ЯЙСКОГО МЕЖДУРЕЧЬЯ

Янченко Ольга Михайловна¹,
olminayanchenko@mail.ru

Ворошилов Валерий Гаврилович¹,
v_g_v@tpu.ru

Тимкин Тимофей Васильевич¹,
timkin@tpu.ru

Мартыненко Ирина Владимировна¹,
martynenko@tpu.ru

Зиаи Мансур²,
m.ziai47@gmail.com

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 635050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Шахрудский технологический университет,
Иран, Шахруд, бульвар Данешга.

Актуальность. Коры выветривания пород палеозойского фундамента Томь-Яйского междуречья являются потенциальными объектами промышленной добычи легко извлекаемого золота. Но морфология и состав этого золота изучены очень слабо, что затрудняет оценку уже выявленных рудопроявлений и определяет актуальность выполненной работы.

Цель: исследовать химический состав и морфологические особенности самородного золота в профиле кор выветривания Томь-Яйского междуречья.

Объект: самородное золото в корях выветривания по породам палеозойского фундамента Томь-Яйского междуречья.

Методы. Морфологические особенности золота, парагенетические ассоциации с рудными и жильными минералами изучались микроскопически под биноклем, в отраженном свете. Химический состав золотин определялся методом ИСП-масс-спектрометрии и на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBU с ЭДС OXFORD X-Max 50, на рентгено-флюоресцентном микроскопе HORIBA Scientific XGT-7200.

Результаты. Выявлены две формы нахождения золота в корях выветривания и первичных рудах – свободное и связанное (невидимое) золото. Определен химический состав и проба первичного и гипергенного золота. Установлено уменьшение содержания примесных элементов и увеличение пробы в гипергенном золоте по сравнению с золотом первичной минерализации. Описаны основные морфологические типы золотин разных частей разреза коры выветривания. Предполагается присутствие гипергенного золота «бактериоморфного» происхождения. Все разновидности гипергенного золота ассоциируют с гипергенными минералами (карбонатами, глинистыми минералами, гидроокислами железа). Наибольшие содержания золота характерны для верхней части разреза коры выветривания – зоны гидролиза остаточной коры выветривания и перераспределенной коры выветривания.

Ключевые слова:

Золото, кора выветривания, типоморфные особенности гипергенного золота, химический состав золота, Томь-Яйское междуречье.

Введение

Коры выветривания пород палеозойского фундамента Томь-Яйского междуречья являются потенциальными объектами промышленной добычи легко извлекаемого золота. Но вопрос о масштабах растворения, перераспределения и формирования нового золота остается дискуссионным. Остаются недостаточно изученными характерные особенности гипергенного и эндогенного золота. Данное исследование посвящено сравнению морфологических и геохимических особенностей золота первичных руд, остаточной и перераспределенной кор выветривания с целью выявления признаков гипергенной природы золота и определения масштабов его перераспределения.

Геологическое строение района

В региональном плане территория Томь-Яйского междуречья находится в области сочленения крупных геологических структур – Колывань-Томской складчатой зоны, Западно-Сибирской плиты, Кузнецкого прогиба и Кузнецкого Алатау.

В геологическом строении принимают участие всецелостные комплексы трех структурных этажей.

Нижний структурный этаж сложен сложнодислоцированными вулканогенно-осадочными отложениями киргизинского метаморфического комплекса докембрийского возраста (а, mR₃k) и единичной свиты (C₁ed) кембрийского возраста, выходящими на поверхность в пределах Яйского горста, продолжающего структуры Кузнецкого Алатау.

Средний структурный этаж представлен вулканогенными и терригенными отложениями прибрежно-морских и лагунно-континентальных фаций среднего девона – среднего карбона Колывань-Томской складчатой зоны, Кузнецкого Алатау и Кузнецкого прогиба. В основании стратиграфического разреза палеозойского фундамента залегают вулканогенные образования митрофановской свиты (D_2mt), которые перекрываются мощной толщей терригенных отложений, представленной алевролитами, песчаниками, аргиллитами и глинистыми сланцами пачинской (D_3pc) и юргинской свит (D_3jur), нерасчлененных саламатовской и ярской толщ (D_3sl-C_1jar), лагерьносадской (C_1lg) и баяндайской (C_{1-2bs}) свит.

Разрывные структуры, проявленные в смятых в складки терригенных отложениях, подразделяются на две группы: 1) продольные син- и после-складчатые, пермского возраста, сформированные в процессе образования Колывань-Томской складчатой зоны и Томского синклинория; 2) рифтогенные, триасового возраста, связанные с развитием Сибирского суперплума, заложением Западно-Сибирской плиты и внедрением даек и силлов томского комплекса ($\mu-\varepsilon VT_{1-2}t$).

Верхний структурный этаж сложен отложениями меловой, палеогеновой, неогеновой и четвертичной систем платформенного чехла. Они залегают с резким угловым несогласием на отложениях палеозоя. Формирование осадочного чехла происходило в условиях нестабильной тектонической обстановки, о чем свидетельствуют частые местные перерывы в стратиграфическом разрезе и наличие коры выветривания.

Остаточная кора выветривания (К–Р) повсеместно развита по терригенным черносланцевым отложениям, вулканитам и дайкам основного состава. Палеогеновые отложения представлены песчано-глинистыми осадками с включениями и линзами лигнитов озерно-аллювиального и пролювиально-аллювиального происхождения новомихайловской (P_3^1nm) и лагернотомской (P_3^2lt) свит. Отложения неогена залегают на поверхности выветрелых коренных пород палеозоя в виде разобщенных тел неправильной формы, приуроченных к понижениям палеоповерхности рельефа фундамента, в центральной части Томь-Яйского водораздела. Они представлены пестроокрашенными глинами евсинской свиты (N_1ev) со щебнем выветрелых пород фундамента. Кирсановская свита (pdN_2-Q_{kr}) выделена как возрастная аналог кочковской свиты для Чулымо-Енисейской и Колывань-Томской возвышенных равнин. В отличие от кочковской свиты, в ее составе преобладают не аллювиальные, а пролювиальные и делювиальные глинистые отложения со щебнем, гравием и песком в основании глинистого разреза.

Разрывные нарушения в слабоуплотненных осадках представлены флексурно-разрывными зонами. Наиболее значительная активизация этой системы разломов произошла в олигоцене и в конце

неогена-эоплейстоцена. В это время произошла существенная эрозия кор выветривания и их переотложение в результате плоскостного делювиального смыва остаточной коры выветривания в виде аллювиально-пролювиальных отложений нижней части новомихайловской свиты (P_3nm), евсинской (N_1ev) и кирсановской свит (pdN_2-Q_{kr}).

Четвертичные отложения представлены аллювиально-озерными, озерными фациями тайгинской ($Q_{1-2}tg$) свиты, лессово-делювиально-элювиальными субаэральными покровными образованиями (Q_{III}), осадками террасового комплекса (aQ_{III}) и аллювием современных пойм (aQ_{IV}) [1].

Общая характеристика кор выветривания и коренной минерализации

Коры выветривания на изучаемой площади широко развиты. Они имеют преимущественно монтмориллонит-каолинит-гидрослюдистый состав. По генезису подразделяются на остаточные и переотложенные, по морфологии – на площадные и линейные. Линейные коры выветривания приурочены к тектонически ослабленным зонам и характеризуются наибольшей степенью преобразования исходных пород и глубиной распространения. В строении этих кор выветривания наряду с зонами дезинтеграции и гидратации выделяется зона гидролиза. В результате размыва остаточных кор выветривания формировались переотложенные коры выветривания. Выявленные содержания золота в переотложенной коре выветривания достигают 1,5 г/т, в зоне гидролиза остаточной коры выветривания – до 6,26 г/т [2].

Предполагается, что коренным источником золота кор выветривания являются золотоносные минерализованные зоны и золото-кварцевые жилы, подобные вскрытым скважинами и обнажающимся в карьере Батурина рудопоявления, расположенного на восточном крыле Томского синклинория Колывань-Томской складчатой зоны. Коренное золотое оруденение представлено линейными зонами кварцевых жильно-прожилковых и прожилково-вкрапленных руд в катагенно- и метаморфогенно-гидротермальных углеродистых метасоматитах, развитых в согласных (продольных) зонах графитизации, трещиноватости и смятия на границе алевроитовых и псаммитовых горизонтов терригенных пород. Породы анкеритизированы и насыщены прожилками кварц-карбонатного состава со свободным золотом и сульфидами, представленными пиритом, арсенопиритом, сфалеритом, пирротинном, халькопиритом, галенином. По результатам укрупненно-лабораторных испытаний на Ново-Беркульской золотоизвлекательной фабрике содержание золота в отобранной на рудопоявлении технологической пробе составило 5,3 г/т [3].

Морфологические особенности и состав золота

Золотоносные коры выветривания, минерализованные зоны и золото-кварцевые жилы Батурина

ского рудопроявления содержат как свободное, так и связанное (невидимое) золото [4, 5].

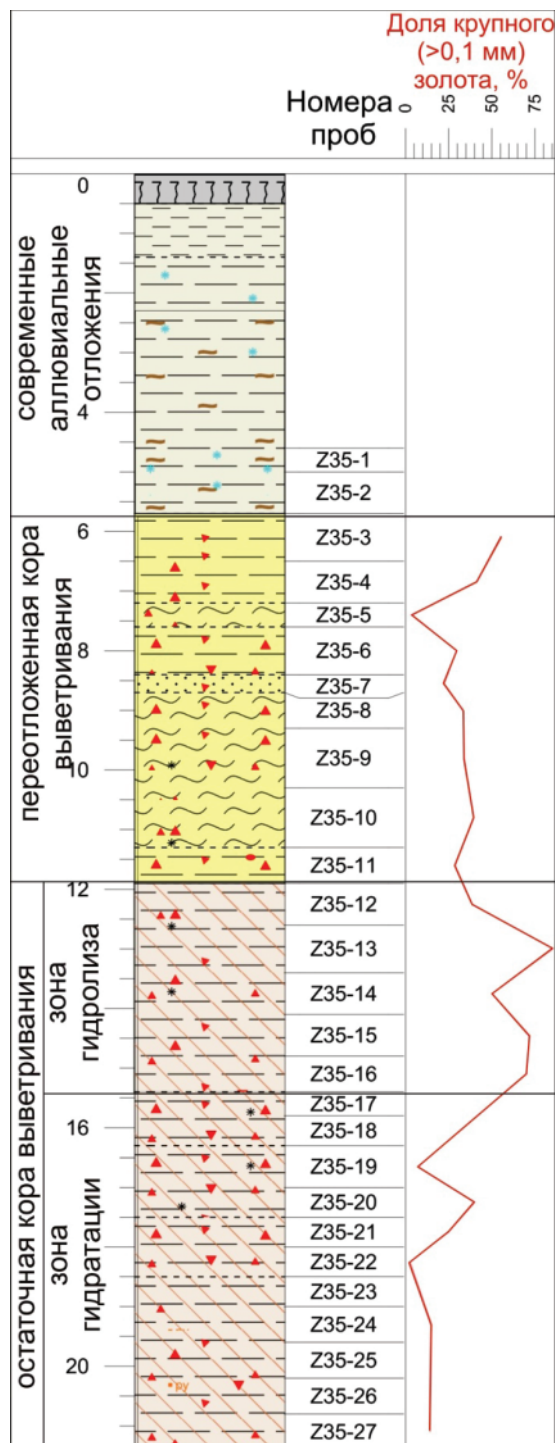


Рис. 1. График распределения крупного золота по разрезу скважины Z35

Fig. 1. Graph of large gold distribution in the section of the well Z35

Главными носителями химически связанного золота являются сульфиды – арсенопирит и пирит [4, 6–9]. Химическим анализом в мономинеральной фракции пирита с окисной пленкой из зоны

гидратации по алевролитам нами установлено содержание золота до 256 г/т, в пирите из дайки основного состава – до 0,8 г/т. В мономинеральных фракциях окисленного пирита из слабовыветрелых алевролитов содержание золота не превышает десятых долей г/т. По-видимому, из этого пирита золото в процессе окисления было удалено. В пробах, где установлены высокие концентрации золота в сульфидах, свободное золото не обнаружено.

На Батурином рудопроявлении коренное свободное золото наблюдается в виде микророзернистого пылеватого агрегата, единичных вкраплений проволоковидной, нитеобразной, пластинчатой формы. Размеры выделений 0,001...0,2 мм, редко до 1...2 мм, проба 898...913 ‰. Характерные примеси – ртуть (0,12...0,6 %) и медь (0,02...0,06 %). Выделения золота приурочены к зальбандовым частям карбонат-кварцевых прожилков, на контакте с вмещающими их графитизированными алевролитами [3, 10].

В остаточной коре выветривания минералогическим анализом установлены единичные знаки и граммовые содержания золота (до 6,264 г/т). Наибольшие содержания золота установлены в верхней части разреза остаточной коры выветривания – в зоне гидролиза.

По размерам выделений золотины остаточной коры выветривания представлены всеми классами крупности (от пылевидного (0,01...0,05 мм) до среднего (>1,0...2,0 мм)), с общей тенденцией увеличения размеров выделений золота снизу вверх по разрезу (рис. 1). Укрупнение золота наблюдается в зоне гидролиза остаточной коры выветривания, где присутствует видимое золото мелкого класса крупности (>0,25...1,0 мм). Формирование гипергенного золота происходит на фоне растворения тонкодисперсного «невидимого» золота, содержащегося в сульфидах и других неустойчивых в зоне гипергенеза минералах-носителях, а также его локального хемогенного перераспределения. Укрупнение золотины объясняется «слипанием» подвижных мелких частиц самородного золота размером 15–20 мкм в крупные агрегаты золота. Процесс «слипания» происходит по механизму взаимодиффузии на границах соприкасающихся частиц [2, 4, 11].

Золото этой части разреза не обнаруживает следов транспортировки, в подавляющем большинстве относится к неправильному морфологическому типу. Среди золотины преобладают цементационные, имеющие ажурную и комковидную формы, когда пылевидные «шарики» (кристаллики, комочки) соединены между собой тончайшими перемычками (возможно, это сростки плохоограниченных кристаллических индивидов размером менее 0,01 мм либо сростки частиц сферической формы, образованные колониями бактерий *C. Metallidurgans*, имеющих способность накапливать золото [12–17]). В большинстве случаев эти золотины трехмерные, единичные уплощены. Интерстициальное золото, как правило, имеет комковидную форму, значительно реже отмечаются крюч-

коватые агрегаты. На поверхности выделений золота данного вида постоянно присутствуют отпечатки вмещающих минералов с угловатой блестящей поверхностью либо следы вдавливания с шагреновой поверхностью. Единичные трещинные и интерстициальные выделения имеют чешуйчатую и пластинчатую формы. Гемиидиоморфные зерна представлены неправильными комковидными и пластинчатыми формами, преимущественно с ксеноморфными ответвлениями и отдельными ограниченными выступами (рис. 2, Б). Реже присутствует идиоморфный тип выделений, представленный пластинчатыми и проволоковидными образованиями, а также единичными плохоограниченными кристаллами округлой формы (рис. 2, А) [18, 19].

В зоне гидратации установлено единичное включение псевдоморфозы гидроокислов железа по пириту кубического габитуса в комковидном агрегате золота с короткими отростками. Для зоны дезинтеграции характерны сращения золота с кварцем, для зоны гидролиза – обрастание золоти-

нок анкеритом [20]. Часто золото встречается в сростках с гидрослюдисто-каолинитовым агрегатом и в псевдоморфозах по пириту. Для большинства выделений характерно присутствие гетита в углублениях от вмещающих минералов, реже наличие на поверхности охристой «рубашки» гидроокислов железа.

В *переотложенной коре выветривания* минералогическим анализом установлены единичные знаки и граммовые содержания золота (до 1,5 г/т).

По размерам выделений золото *переотложенной* коры выветривания соответствуют классам крупности от пылевидного (0,01...0,05 мм) до среднего (>1,0...2,0 мм). Практически во всех пробах характерно присутствие видимого золота с преобладанием мелкого класса. В отдельных пробах присутствуют все установленные классы крупности (от пылевидного до среднего) с преобладанием видимого золота.

Для верхней части *переотложенной* коры выветривания характерно наличие зерен золота со следа-

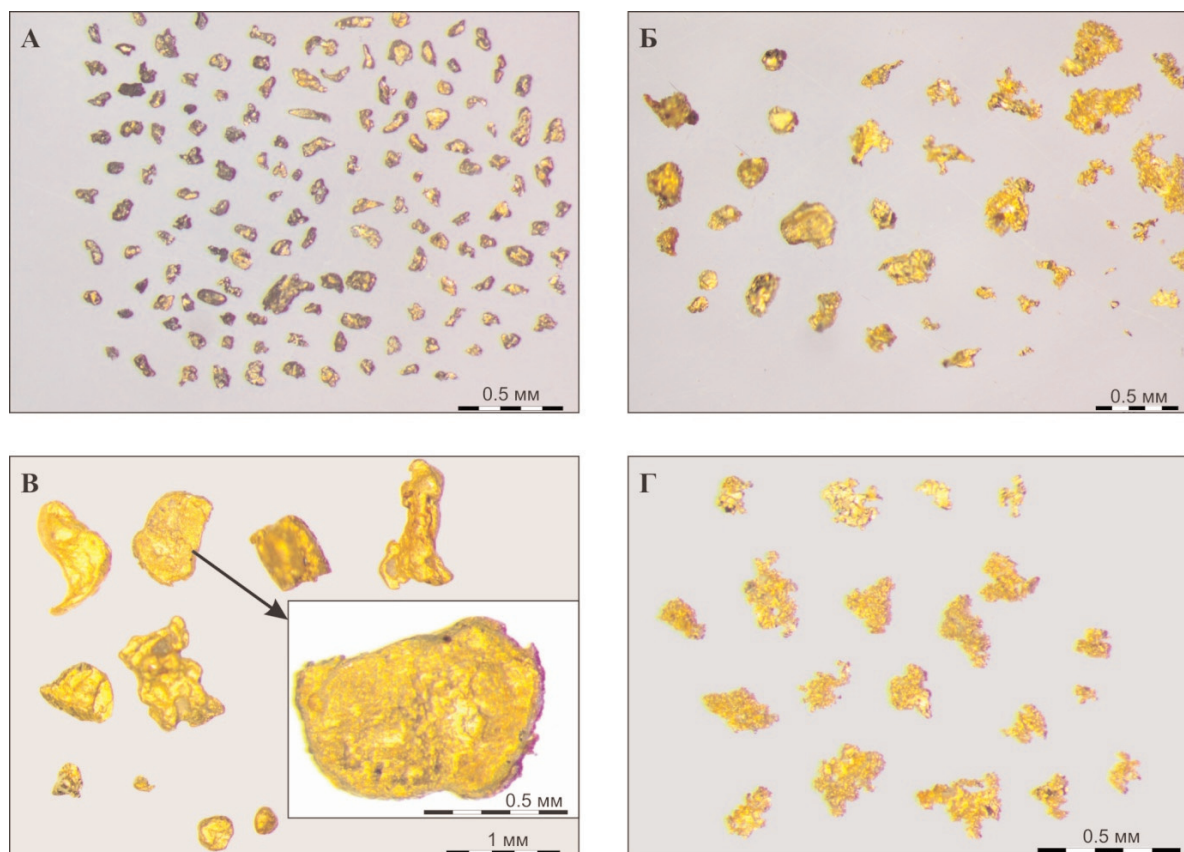


Рис. 2. Морфологические типы золотин: А – идиоморфного типа из остаточной коры выветривания: проволочные, ленточные, пластинчатые, плохоограниченные; Б – гемиидиоморфные зерна с отростками, интерстициальные выделения золота с блестящими отпечатками вмещающих минералов, ажурные цементационные золотины из остаточной коры выветривания; В – золото из *переотложенной* коры выветривания различной степени окатанности, иногда с корочкой новообразованного золота; Г – интерстициальные выделения золота с блестящими отпечатками вмещающих минералов, ажурные цементационные золотины из *переотложенной* коры выветривания

Fig. 2. Morphology of Au: А – gold idiomorphic type of residual weathering crust: wire, tape, lamellar, loose gold; Б – hemiidiomorphic gold with sprouts, interstitial gold with shiny prints of enclosing minerals, openwork cementation gold of residual weathering crust; В – gold of redeposited weathering crust of varying degrees of roundness, one gold with a crust of newly formed gold; Г – interstitial gold with shiny imprints of the enclosing minerals, delicate cementation gold of redeposited weathering crust

ми транспортировки, по мере перехода к подошве отложений количество их снижается. Выделения золота со следами транспортировки характеризуются более крупными (по сравнению с золотом «рудного» облика) размерами, имеют сглаженные очертания (сглаживание и загиб отростков, но уплощённость несущественная), часто заметны структуры растворения, обуславливающие шагреновую поверхность золотин. Степень окатанности их значительная, до совершенной. Золото этого типа трёхмерное, представлено изометричными, близкими к округлой форме, неправильными или несколько удлиненными зернами. Часто на их поверхности наблюдаются следы вдавливания вмещающих минералов, у единичных – следы штриховки кристаллов пирита. Характерно наличие корочек новообразованного (шероховатого, агрегатного, мозговидного) более высокопробного золота (рис. 2, В). Описанные морфологические особенности гипергенного золота в целом характерны для кор выветривания различных регионов мира [21–24].

В переотложенной коре выветривания присутствуют выделения золота «рудного» облика, среди которых преобладают цементационные ажурные и комковидные агрегаты, аналогичные описанным выше в остаточной коре выветривания [12–17]. Иногда они содержат включения зерен кварца, вокруг которых, возможно, и происходила локализация золота. У золотинок из интерстиций наблюдаются блестящие поверхности отпечатков вмещающих минералов. Выделения золота пластинчатой и чешуйчатой форм встречаются редко. Еще реже присутствуют зерна идиоморфного типа в виде еди-

ничных плохогограненных или искаженных индивидов с преобладанием граней октаэдра, брусочковидные формы и гемиидиоморфные образования с ксеноморфными отростками и предполагаемыми недооформленными гранями (рис. 2, Г) [18, 19].

В некоторых случаях золото покрыто корочкой гидроокислов железа.

Проба гипергенных ажурных золотин цементационного типа по данным химического анализа методом ИСП-масс-спектрометрии 920,63...923,13 ‰, установлены примеси серебра (7,44...7,53 %), ртути (0,14...0,30 %), меди (до 0,03 %), мышьяка (до 0,038 %) и других элементов. По данным электронной микроскопии проба золота такого типа 949,99 ‰, примесь серебра составляет 5,00 % (рис. 3, Б, таблица).

Проба гипергенного золота интерстициального типа в сростании с гетитом (высвобожденного из состава сульфидов при окислении) по данным электронной микроскопии – 911,19...938,61 ‰, примесь серебра составляет 5,94...6,14 %, в краевой части золотин появляется примесь железа – 2,94 % (рис. 3, А). По данным химического анализа методом ИСП-масс-спектрометрии, проба золота – 988,15 ‰, установлены примеси серебра (1,06 %), ртути (0,08 %), меди (до 0,03 %) и других элементов (таблица). В золоте гипергенного типа уменьшается содержание примесных элементов, происходит увеличение его пробы [9].

Проба переотложенного золота – 962,41...986,29 ‰, в нем установлены примеси серебра (1,10...3,67 %), ртути (0,05...0,09 %), меди (0,03...0,04 %) и других элементов (таблица).

Таблица. Химический состав золота коры выветривания

Table. Chemical composition of gold in the weathering crust

Тип и морфология золота Type and morphology of gold	Проба Fineness (‰)	Содержание химических элементов Content of chemical elements (%)					
		Hg	Ag	Cu	As	Se	Fe
Переотложенная кора выветривания/Redeposited weathering crust							
Золото со следами транспортировки, переотложенное ¹ Gold with traces of transportation, redeposited ¹	962,41	0,052	3,67	0,034	<0,005	<0,0002	<0,050
Золото со сглаженными очертаниями с гидроокислами железа и гидрослюдами, переотложенное ¹ Gold with smoothed outlines with iron hydroxides and hydrous, redeposited ¹	986,29	0,087	1,10	0,038	<0,005	<0,0002	0,050
Золото со следами транспортировки, переотложенное ² Gold with traces of transportation, redeposited ²	964,65	–	3,54	–	–	–	–
Цементационное ажурное в сростании с кварцем ¹ Cementation openwork in coalescence with quartz ¹	920,63	0,30	7,44	0,031	0,038	0,06	<0,050
Остаточная кора выветривания/Residual weathering crust Зона гидролиза/Zone of hydrolysis							
Интерстициальное объемное с гидроокислами железа ¹ Interstitial volume with iron hydroxides ¹	988,15	0,076	1,06	0,025	<0,005	<0,0002	0,015
Интерстициальное ² /Interstitial ²	938,61	–	6,14	–	–	–	–
Интерстициальное с гидроокислами железа ² Interstitial with iron hydroxides ²	911,19	–	5,94	–	–	–	2,94
Цементационное ажурное в сростании с кварцем ¹ Cementation openwork in coalescence with quartz ¹	923,13	0,14	7,53	<0,0002	<0,005	<0,0002	<0,050
Цементационное ажурное ² /Cementation openwork ²	949,99	–	5,00	–	–	–	–

Примечание: ¹ – химический состав определен методом ИСП-масс-спектрометрии, ² – методом сканирующей электронной микроскопии.

Note: ¹ – chemical composition is determined by the ISP-mass spectrometry method, ² – by scanning electron microscopy.

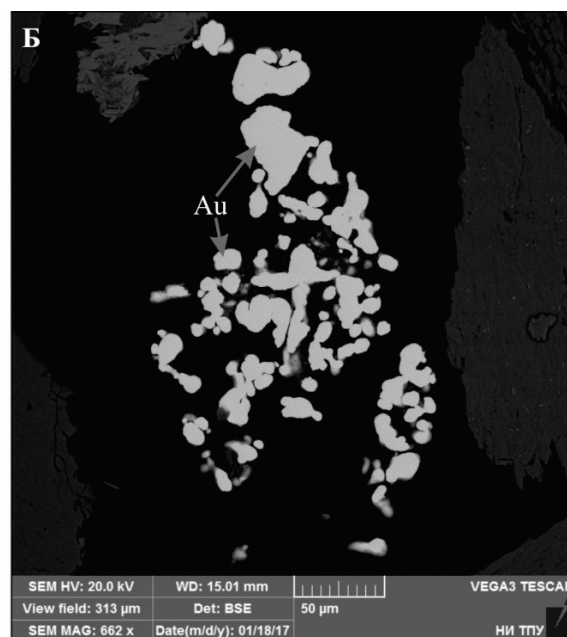
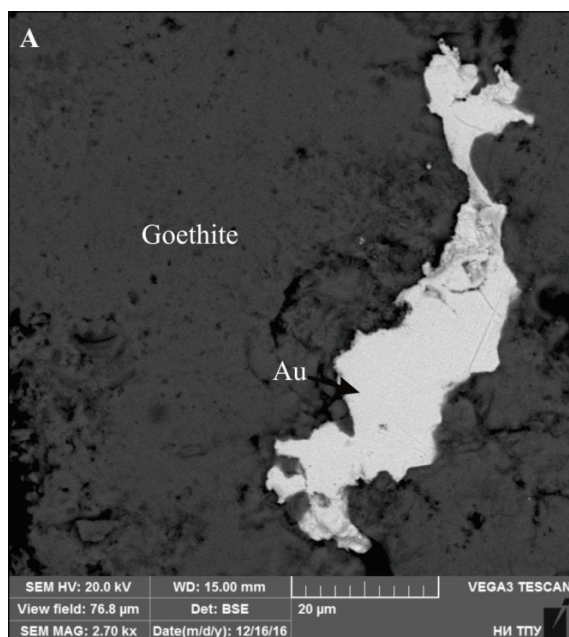


Рис. 3. Морфология золотин на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBU с ЭДС OXFORD X-Max 50

Fig. 3. Morphology of gold on a scanning electron microscope TESCAN VEGA 3 SBU with EMF OXFORD X-Max 50

Выводы

1. Изучение золота первичной золоторудной минерализации позволило установить две основные формы его нахождения – свободную и связанную. Связанное золото установлено химическим анализом в составе сульфидов.
2. В коре выветривания установлены собственно гипергенное и гипергенное переотложенное золото, характеризующиеся по отношению к золоту первичной минерализации увеличением пробы и уменьшением содержания примесных элементов. Часть гипергенного золота образована за счет растворения невидимого золота сульфидов. Возможно «бактериоморфное» происхождение ажурного гипергенного золота.
3. Золото относится к правильному, неправильно-му и гемиидиоморфному морфологическим ти-

пам. Для переотложенной коры выветривания характерны выделения золота с признаками транспортировки.

4. Установлено укрупнение размеров зерен и общее повышение содержаний золота в верхней части разреза коры выветривания – в зоне гидролиза (до 6,264 г/т) и в переотложенной коре выветривания (до 1,5 г/т).
5. Все разновидности гипергенного золота ассоциируют с гипергенными минералами – анкеритом, гидрослюдисто-каолинитовым агрегатом, псевдоморфозами гидроокислов железа по пириту. Гипергенное ажурное золото находится в сростании с кварцем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-45-700019) и в рамках гранта Программы повышения конкурентноспособности Томского политехнического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парначев В.П., Парначев С.В. Геология и полезные ископаемые окрестностей города Томска. Материалы к полевой геологической экскурсии: справочное пособие. – Томск: ТГУ, 2010. – 144 с.
2. Черняев Е.В. Генезис и золотоносность кор выветривания Томского района // Цветные металлы и минералы: Сборник тезисов докладов восьмого международного конгресса. – Красноярск, 2016. – С. 336–337.
3. Черняев Е.В. Томское золото // Журнал «Глобус: Геология и бизнес», 2009. – № 1. URL: <http://www.vipstd.ru/mag/index.php/news/-/271-a> (дата обращения 05.12.2018).
4. Gold in the weathering crust at the Suzdal' deposit (Kazakhstan) / Yu.A. Kalinin, K.R. Kovalev, E.A. Naumov, M.V. Kirillov // Russian Geology and Geophysics. – 2009. – V. 50. – № 3. – P. 174–187.

5. Этапность формирования и минералого-геохимические особенности золоторудной минерализации на Суздальском месторождении в углеродисто-терригенно-карбонатных толщах Западной Калбы (Казахстан) / К.Р. Ковалев, Ю.А. Калинин, Е.А. Наумов, В.В. Колпаков, М.В. Баулина // Актуальные проблемы рудообразования и металлогении. – Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2006. – С. 101–102.
6. Попов А.Б. Свойства пиритов золоторудных месторождений восточной части Гонжинского выступа // Вестник Амурского государственного университета. – 2013. – Вып. 63: Сер. Естеств. и экон. науки. – С. 123–128.
7. Vikentyev I.V. Invisible and microscopic gold in pyrite: Methods and new data for massive sulfide ores of the Urals // Geology of ore deposits. – 2015. – V. 57. – № 4. – P. 237–265.
8. Абрамов Б.Н., Калинин Ю.А., Посохов В.Ф. Любавинское золоторудное месторождение (Восточное Забайкалье): петрогео-

- химия, источники пород и руд // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 3. – С. 134–144.
9. Wilson A.F. Origin of quartz-free gold nuggets and supergene gold found in laterites and soils – a review and some new observations // Australian Journal of Earth Sciences. – 1984. – V. 31. – P. 303–316.
10. Butt C.R.M., Hough R.M. Gold nuggets: supergene or hypogene? // Australian Journal of Earth Sciences. – 2007. – V. 54. – № 7. – P. 959–964.
11. Porto C.G., Hale M. Gold redistribution in the stone line lateritic profile of the Posse Deposit, central Brazil // Econ. Geol. – 1995. – V. 90. – № 2. – P. 308–321.
12. Nanoparticles of noble metals in the supergene zone / S.M. Zhmodik, Y.A. Kalinin, N.A. Roslyakov, D.K. Belyanin, N.A. Nemirovskaya, G.V. Nesterenko, E.V. Airiyants, T.N. Moroz, T.A. Bul'bak, A.G. Mironov, Y.L. Mikhlin, A.M. Spiridonov // Geology of Ore Deposits. – 2012. – V. 54. – № 2. – P. 141–154.
13. Калинин Ю.А., Жмодик С.М., Спиридонов А.М. Сфероидальное золото из латеритной коры выветривания // Россыпи и месторождения кор выветривания: современные проблемы исследования и освоения: Материалы XIV международного совещания по геологии россыпей и месторождений кор выветривания (РКВ-2010). – Новосибирск, 2–10 сентября 2010. – Новосибирск: Апельсин, 2010. – С. 290–294.
14. Казаков П.В. Нетрадиционные типы экзогенных месторождений золота // Геологический сборник № 11. Информационные материалы. – Уфа: ДизайнПресс, 2014. – С. 224–227.
15. The dynamics of gold in regolith change with differing environmental conditions over time / R. Anand, M. Lintern, R. Hough, R. Noble, M. Verrall, W. Salama, J. Balkau, N. Radford // Geology. – 2017. – V. 45. – № 2. – P. 127–130.
16. Reith F. et al. Nanoparticle factories: Biofilms hold the key to gold dispersion and nugget formation // Geology. – 2010. – V. 38. – P. 843–846.
17. The biogeochemistry of gold / G. Southam, M.F. Lengke, L. Fairbrother, F. Reith // Elements. – 2009. – V. 5. – P. 303–307.
18. Петровская Н.В. Самородное золото. – М.: Наука, 1973. – 347 с.
19. Петровская Н.В., Яблокова С.В. Золото в корях выветривания // Рудоносные коры выветривания. – М.: Наука, 1974. – С. 173–182.
20. Янченко О.М. Карбонаты золотоносных кор выветривания Малоушайской зоны // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина. – Томск, 3–7 апреля 2017. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – Т. 1. – С. 193–194.
21. Larizzatti J.H., Oliveira S.M.B., Butt C.R.M. Morphology and composition of gold in a lateritic profile, Fazenda Pison «Garimpo», Amazon, Brazil // Journal of South American Earth Sciences. – 2008. – V. 25. – P. 359–376.
22. Nair N.G.K., Santosh M., Mahadevan R. Lateritisation as a possible contributor to gold placers in Nilambur Valley, Southwest India // Chem. Geol. – 1987. – V. 60. – № 1–4. – P. 309–315.
23. Biological and Geochemical Development of Placer Gold Deposits at Rich Hill, Arizona, USA / E.B. Melchiorre, P.M. Orwin, F. Reith, M.A.D. Rea, J. Yahn, R. Allison // Minerals. – 2018. – V. 8. – Iss. 2. – P. 56–75.
24. Lawrance L.M., Griffin B.J. Crystal features of supergene gold at Hannan South, Western Australia // Mineralium Deposita. – 1994. – V. 29. – P. 391–398.

Поступила 12.12.2018 г.

Информация об авторах

Янченко О.М., аспирант Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ворошилов В.Г., доктор геолого-минералогических наук, профессор Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Тимкин Т.В., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Мартыненко И.В., ассистент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Зиаии М., PhD, доцент Шахрудского технологического университета, Иран, Шахруд, бульвар Данешга.

UDC 553.411.071

MORPHOLOGY AND COMPOSITION OF GOLD IN WEATHERING CRUST OF THE TOM-YAYA INTERFLUVE

Olga M. Yanchenko¹,
olmininayanchenko@mail.ru

Valery G. Voroshilov¹,
v_g_v@tpu.ru

Timofey V. Timkin¹,
timkin@tpu.ru

Irina V. Martynenko¹,
martynenko@tpu.ru

Mansour Ziaii²,
m.ziaii47@gmail.com

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

² Shahrood University of Technology,
Bolvar Daneshka, Iran.

Relevance. Weathering crusts of rocks of the Paleozoic basement of the Tom-Yaya interfluve are potential targets for commercial extraction of readily recoverable gold. But the morphology and composition of this gold are very poorly studied, which makes it difficult to assess the already identified ore occurrences and determines the relevance of the work performed.

The main aim of the research is to investigate chemical composition and morphological features of native gold in weathering crust profile of the Tom-Yaya interfluve.

Object: native gold in weathering crusts according to the rocks of the Paleozoic basement of the Tom-Yaya interfluve.

Methods. Composition, crystallographical features of gold, paragenetic associations with ore and vein minerals were analyzed microscopically under a binocular, in reflected light, by inductively coupled plasma-atomic emission mass spectrometry (ICP-AES/MS) and on a scanning electron microscope TESCAN VEGA 3 SBU with EMF OXFORD X-Max 50, X-ray fluorescence microscope HORIBA Scientific XGT-7200.

Results. Two forms of gold were found in weathering crusts and primary ores – free and bound (invisible) gold. The authors have determined chemical composition and the sample of primary and hypergenic gold are determined. The decrease in the content of impurity elements and the increase in the strength of hypergenic gold in comparison with the gold of primary mineralization were found. The authors established the main morphological types of gold for different parts of weathering crust section. The presence of hypergene gold of «bacteriomorphic» origin is assumed. All gold varieties are associated with hypergene minerals (carbonates, clay minerals, iron hydroxides). The highest gold content is characteristic for the upper part of the section of the weathering crust – the zone of hydrolysis of residual weathering crust and redeposited weathering crust.

Key words:

Gold, weathering crust, typomorphic features of hypergene gold, gold chemical composition, Tom-Yaya interfluve.

The research was financially supported by the RFBR grant no. 18–45–700019.

REFERENCES

1. Parnachev V.P., Parnachev S.V. Geologiya i poleznye iskopaemye okrestnostey goroda Tomsk [Geology and mineral resources around Tomsk]. *Materialy k polevoy geologicheskoy ekskursii: spravochnoe posobie* [Materials for field geological excursion: reference book]. Tomsk, Tomsk State University Publ., 2010. 144 p.
2. Chernyaev E.V. Genezis i zolotonosnost kor vyvetrivaniya Tomskogo rayona [Genesis and mineralization of weathering mantle of Tomsk region]. *Tsvetnye metally i mineral. Sbornik tezisev dokladov vosmogo mezhdunarodnogo kongressa* [Non-ferrous metals and minerals. Book of abstracts of the eighth international congress]. Krasnoyarsk, 2016. pp. 336–337.
3. Chernyaev E.V. Tomskoe zoloto [Tomsk Gold]. *Zhurnal «Globus: Geologiya i biznes*, 2009, no. 1. Available at: <http://www.vipstd.ru/mag/index.php/news-/271-a> (accessed 5 December 2018).
4. Kalinin Yu.A., Kovalev K.R., Naumov E.A., Kirillov M.V. Gold in the weathering crust at the Suzdal' deposit (Kazakhstan). *Russian Geology and Geophysics*, 2009, vol. 50, no. 3, pp. 174–187.
5. Kovalev K.R., Kalinin Yu.A., Naumov E.A., Kolpakov V.V., Baulina M.V. Etapnost formirovaniya i mineralogo-geokhimicheskie osobennosti zolotorudnoy mineralizatsii na Suzdalskom mestorozhdenii v uglerodisto-terrigenno-karbonatnykh tolshchakh Zapadnoy Kalby (Kazakhstan) [Stages of formation and mineralogical and geochemical features of gold mineralization at the Suzdal deposit in the carbon-terrigenous-carbonate strata of Western Kalba (Kazakhstan)]. *Aktualnye problemy rudoobrazovaniya i metallogenii* [Urgent problems of ore formation and metallogeny]. Novosibirsk, 10–12 April 2006. Novosibirsk, Geo Publ., 2006. pp. 101–102.
6. Popov A.B. Properties of pyrite of gold deposits in the eastern part of the Gonzhinsky bulge. *Bulletin of the Amur State University*.

- sity, 2013, Iss. 63: Series of Natural and Economic Sciences, pp. 123–128. In Rus.
7. Vikentyev I.V. Invisible and microscopic gold in pyrite: Methods and new data for massive sulfide ores of the Urals. *Geology of ore deposits*, 2015, vol. 57, no. 4, pp. 237–265.
8. Abramov B.N., Kalinin Yu.A., Posokhov V.F. Lubavinsky gold deposit (Eastern Transbaikalia): petrogeochemistry, sources of rocks and ore. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 3, pp. 134–144. In Rus.
9. Wilson A.F., Origin of quartz-free gold nuggets and supergene gold found in laterites and soils – a review and some new observations. *Australian Journal of Earth Sciences*, 1984, vol. 31, pp. 303–316.
10. Butt C.R.M., Hough R.M. Gold nuggets: supergene or hypogene? *Australian Journal of Earth Sciences*, 2007, vol. 54, no. 7, pp. 959–964.
11. Porto C.G., Hale M. Gold redistribution in the stone line lateritic profile of the Posse Deposit, central Brazil. *Econ. Geol.*, 1995, vol. 90, no. 2, pp. 308–321.
12. Zhmodik S.M., Kalinin Y.A., Roslyakov N.A., Belyanin D.K., Nemirovskaya N.A., Nesterenko G.V., Airiyants E.V., Moroz T.N., Bul'bak T.A., Mironov A.G., Mikhlin Y.L., Spiridonov A.M. Nanoparticles of noble metals in the supergene zone. *Geology of Ore Deposits*, 2012, vol. 54, no. 2, pp. 141–154.
13. Kalinin Yu.A., Zhmodik S.M., Spiridonov A.M. Sferoidalnoe zoloto iz lateritnoy kory vyvetrivaniya [Spheroidal gold from the lateritic weathering crust]. *Rossy i osnovaniya kor vyvetrivaniya: sovremennye problemy issledovaniya i osvoeniya. Materialy XIV mezhdunarodnogo soobshchestva po geologii rossy i mestorozhdeniy kor vyvetrivaniya (RKV-2010)* [Alluvial deposits and weathering deposits: current research and development problems. Proc. of the XIV International Meeting on the geology of placers and weathering deposits (RKV-2010). Novosibirsk, September 2–10, 2010. Novosibirsk, Apelsin Publ., 2010. pp. 290–294.
14. Kazakov P.V. Netraditsionnye tipy ekzogennykh mestorozhdeniy zolota [Non-traditional types of exogenous gold deposits]. *Geologicheskii sbornik № 11. Informatsionnye materialy* [Geological collection № 11. Information materials]. Ufa, Design Press, 2014. pp. 224–227.
15. Anand R., Lintern M., Hough R., Noble R., Verrall M., Salama W., Balkau J., Radford N. The dynamics of gold in regolith change with differing environmental conditions over time. *Geology*, 2017, vol. 45, no. 2, pp. 127–130.
16. Reith F. Nanoparticle factories: Biofilms hold the key to gold dispersion and nugget formation. *Geology*, 2010, vol. 38, pp. 843–846.
17. Southam G., Lengke M.F., Fairbrother L., Reith F. The biogeochemistry of gold. *Elements*, 2009, vol. 5, pp. 303–307.
18. Petrovskaya N.V. *Samorodnoe zoloto* [Native Gold]. Moscow, Nauka Publ., 1973. 347 p.
19. Petrovskaya N.V., Yablokova S.V. Zoloto v korakh vyvetrivaniya [Gold in weathering crusts]. *Rudonosnye kory vyvetrivaniya* [Ore bearing weathering]. Moscow, Nauka Publ., 1974. pp. 173–182.
20. Yanchenko O.M. Karbonaty zolotonosnykh kor vyvetrivaniya Maloushayskoy zony [Carbonates of gold-bearing weathering crusts of the Maloushayskaya zone]. *Problemy geologii i osvoeniya nedr. Trudy XXI Mezhdunarodnogo simpoziuma imeni akademika M.A. Usova studentov i molodykh uchenykh, posvyashchennogo 130-letiyu so dnya rozhdeniya professora M.I. Kuchina* [Problems of geology and subsoil development. Proc. of the 21st International Symposium of Academician M.A. Usov for students and young scientists, dedicated to the 130th anniversary of the birth of Professor M.I. Kuchin]. Tomsk, 3–7 April 2017. Tomsk, TPU Publ. house, 2017. Vol. 1, pp. 193–194.
21. Larizzatti J.H., Oliveira S.M.B., Butt C.R.M. Morphology and composition of gold in a lateritic profile, Fazenda Pison «Garimpo», Amazon, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 2008, vol. 25, pp. 359–376.
22. Nair N.G.K., Santosh M., Mahadevan R. Lateritisation as a possible contributor to gold placers in Nilambur Valley, Southwest India. *Chem. Geol.*, 1987, vol. 60, no. 1–4, pp. 309–315.
23. Melchiorre E.B., Orwin P.M., Reith F., Rea M.A.D., Yahn J., Allison R. Biological and Geochemical Development of Placer Gold Deposits at Rich Hill, Arizona, USA. *Minerals*, 2018, vol. 8, Iss. 2, pp. 56–75.
24. Lawrence L.M., Griffin B.J. Crystal features of supergene gold at Hannan South, Western Australia. *Mineralium Deposita*, 1994, vol. 29, pp. 391–398.

Received: 12 December 2018.

Information about the authors

Olga M. Yanchenko, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Valery G. Voroshilov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Timofey V. Timkin, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Irina V. Martynenko, assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.

Mansour Ziaii, PhD, associate professor, Shahrood University of Technology.

УДК 66.014

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РОССИЙСКОГО ВЫСОКРЕМНИСТОГО АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В ГЛИНОЗЕМНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Иванов Максим Анатольевич¹,
ivanov@misis.ru

Пак Вячеслав Игоревич¹,
pakvi@misis.ru

Наливайко Антон Юрьевич¹,
nalivaiko@misis.ru

Медведев Александр Сергеевич¹,
mas1941medvedev@yandex.ru

Киров Сергей Сергеевич¹,
kirovss@list.ru

Божко Галина Геннадьевна¹,
bojko06@mail.ru

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр., 4.

Актуальность исследования обусловлена ограниченными запасами в нашей стране низкремнистого алюмосодержащего сырья для производства металлургического глинозема по способу Байера. Поэтому руководство глиноземных комбинатов закупает данное сырье за рубежом (Гвинея, Бразилия, Ямайка). Стоимость транспортировки данного сырья с каждым годом становится все дороже и дороже, что повышает себестоимость металлургического глинозема. Также не стоит забывать о политических рисках, что еще больше усугубляет данную проблему. Следовательно, необходим переход на использование отечественного высокремнистого алюмосодержащего сырья, которое менее качественное, однако его запасы, находящиеся в непосредственной близости от глиноземных комбинатов, составляют сотни миллиардов.

Цель: исследование отечественной рудной базы высокремнистого алюмосодержащего сырья, определение первоочередных сырьевых источников и их месторождений, изучение характеристик сырья для оценки возможности его использования в производстве металлургического глинозема.

Объект: высокремнистые алюмосодержащие каолиновые глины сибирских месторождений.

Проведенные исследования. Выполнен химический, фазовый, гранулометрический, микроструктурный, микрорентгеноспектральный и термогравиметрический анализы каолиновой глины Трошковского месторождения.

Результаты. Анализ отечественной рудной базы позволил выявить наиболее крупные месторождения высокремнистого алюмосодержащего сырья, пригодного для получения металлургического глинозема. Установлено, что наиболее перспективным является Трошковское месторождение. Преимуществами данного месторождения являются огромные запасы высокремнистого алюмосодержащего сырья, высокая степень изученности месторождения и благоприятные инженерно-геологические условия. Проведенные исследования каолиновой глины Трошковского месторождения позволили сделать вывод, что глина данного месторождения может быть использована для получения металлургического глинозема по кислотно-щелочной технологии.

Ключевые слова:

Высоккремнистое алюмосодержащее сырье, каолиновая глина, импортозамещение, химический анализ, фазовый анализ, гранулометрический анализ, микроструктурный анализ, микрорентгеноспектральный анализ, термогравиметрический анализ.

Введение

На сегодняшний день Российская Федерация занимает лидирующую позицию в мире по объемам производства металлического алюминия, который получают путём электролиза криолито-глиноземного расплава. Из-за того, что в нашей стране имеется ограниченное количество низкремнистых алюмосодержащих руд, возникает необходимость импортировать данное сырье для производства металлургического глинозема из-за рубежа, в частности из таких стран, как Гвинея, Бразилия, Ямайка.

Основная часть металлургического глинозема в нашей стране производится по способу Байера. Стоит отметить, что данный способ является самым распространенным способом получения металлургического глинозема в мире. Однако способ Байера применяется для выделения глинозема из бокситов с невысоким содержанием оксида кремния SiO_2 (не более 5 %). При переработке бокситов с большим содержанием оксида кремния наблюдается высокий расход дорогостоящей щелочи, из-за чего способ становится экономически нецелесообразным.

Логистика низкремнистого алюмосодержащего сырья из-за рубежа с каждым годом становится менее рентабельной из-за роста стоимости его транспортировки. Анализируя вышесказанное, можно сделать вывод, что Российской глиноземной промышленности необходим переход на использование отечественного высокремнистого алюмосодержащего сырья.

В результате исследования отечественной рудной базы выявлены следующие сырьевые источники низкосортного высокремнистого алюминиевого сырья и их месторождения:

- глины (вскрышные и вмещающие породы угольных месторождений в Кемеровской области);
- каолины и аргиллиты, залегающие в непосредственной близости от Транссибирской железнодорожной магистрали;
- низкосортные бокситы и вмещающие аргиллитовые породы Чадобецкого месторождения в Нижнем Приангарье (Красноярский край);
- давсониты Кемеровской области;
- минералы силлиманитовой группы, пригодные для обогащения с получением концентратов, содержащих до 60 % Al_2O_3 (имеющиеся практически во всех южных регионах Сибири) [1].

Наиболее перспективным сырьем является высокремнистая каолиновая глина, запасы которой исчисляются сотнями миллионов тонн, находящимися в непосредственной близости от глиноземных предприятий нашей страны.

Барандатское месторождение каолиновой глины располагается в Тисульском районе Кемеровской области.

Каолиновая толща этого месторождения представлена глинами, составляющими 52,4 % общего

объёма толщи, алевритами – 35,14 %, песками – 7,54 %, нерабочими пропластками бурых углей – 2,34 % и сидеритами 2,58 %. Глинистое вещество состоит в основном из каолинита (80 %), примеси монтмориллонита, гидрослюда и каолинизированного полевого шпата и кварцевого песка. Залежь каолинов имеет пластообразную форму, расположенную на глубине около 65 м, при ее средней мощности 48 м.

Средневзвешенное содержание основных химических компонентов Барандатского месторождения с включением песчано-алевритовых и сидеритовых примесей составляет (масс. %) Al_2O_3 24,55; SiO_2 54,45; Fe_2O_3 4,87; TiO_2 1,39 [2–4].

В результате лабораторных испытаний доказана возможность обогащения барандатских каолинов центрифугированием с повышением содержания Al_2O_3 в концентрате до 35–40 % при выходе концентрата 60–75 % и извлечении Al_2O_3 до 85 %.

Жмуровское месторождение каолиновой глины расположено в Черемховском районе Иркутской области. Месторождение объединяет семь в разной степени опискованных и разведанных участков общей площадью 144 км², расположенных вблизи Транссибирской железной дороги. Химический состав каолиновой глины в зависимости от сортности представлен в табл. 1.

Месторождения глин Чадобецкого поднятия расположены в Красноярском крае вблизи Богучанского алюминиевого завода. Среднее содержание Al_2O_3 в данной группе месторождений варьируется от 17,6 до 28,8 %. Химический состав проб глин Чадобецкого поднятия представлен в табл. 2.

В качестве перспективного сырья для использования в глиноземном производстве выбрана као-

Таблица 1. Средний химический состав каолиновых глин Жмуровского месторождения

Table 1. Average chemical composition of kaolin clays of the Zhmurovsky deposit

Сорт/Grade	Содержание, мас. %/Content, wt. %										Огнеупорность Fire resistance, °C	Щебёнка Breakstone, %
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	П.П.П. L.O.I.	H ₂ O		
I	48,99	36,85	0,55	0,62	0,32	0,37	0,40	0,08	12,62	1,85	1730	–
II	50,43	33,02	0,58	1,42	0,58	0,70	0,53	0,39	12,22	3,25	1710	3,79
III	55,85	29,04	0,62	1,38	0,62	1,17	0,65	0,28	10,57	4,39	1790	27,48
НК NC	72,93	11,69	0,57	4,84	0,50	2,22	2,14	0,94	4,84	3,16	1580	38,58

Примечание: НК – запасы не кондиционных глин; П.П.П. – потери при прокаливании.

Note: NC – stocks of non-conditional clays; L.O.I. – loss of ignition.

Таблица 2. Химический состав проб глин Чадобецкого поднятия

Table 2. Chemical composition of clay samples of the Chadobetsky uplift

№ пробы Sample no.	Содержание, масс. %/Content, wt. %											
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	P_2O_5	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	MnO	П.П.П. L.O.I.
1	36,4	19,5	25,5	3,70	1,10	0,23	0,08	0,35	<0,15	0,06	0,05	12,88
2	41,8	28,8	10,8	3,50	0,67	0,16	<0,025	0,28	0,39	0,02	<0,01	13,55
3	48,1	21,6	15,1	3,40	0,91	0,23	<0,025	0,27	<0,15	0,04	<0,01	10,17
4	55,8	17,6	4,30	0,62	0,12	2,70	2,80	2,50	1,30	<0,02	<0,01	12,46

Примечание: П.П.П. – потери при прокаливании.

Note: L.O.I. – loss of ignition.

Таблица 3. Химические составы каолиновых глин Трошковского месторождения

Table 3. Chemical compositions of kaolin clays of the Troshkovsky deposit

Сорт Grade	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K+Na	SO ₃	П.П.П. L.O.I	H ₂ O
I	48–55	33–38	0,7–0,9	0,3–0,9	0,3–0,7	до 0,1	до 0,4	9–13	2–4
II	48–52	34–37	1–2	0,2–0,8	0,5–0,9	до 0,1	до 0,2	9–13	2–5
III	54–57	26–32	1–3	0,2–1,2	до 2	до 0,4	до 0,3	8–12	2–8

Примечание: П.П.П. – потери при прокаливании.

Note: L.O.I. – loss of ignition.

линовая глина Трошковского месторождения. Выбор в пользу каолиновой глины Трошковского месторождения был сделан из-за огромных разведанных запасов и низкого содержания в глинах активных примесных оксидов Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, суммарное содержание которых не превышает 4,5 %. Трошковское месторождение каолиновой глины находится в 3 километрах от станции Половина Транссибирской железнодорожной магистрали (Иркутская область). Химический состав каолиновой глины Трошковского месторождения различной сортности представлен в табл. 3.

Высокремнистое алюмосодержащее сырье может быть эффективно переработано солянокислотным способом [5]. Именно в солянокислотной реализации технологической схемы переработки высокремнистого алюмосодержащего сырья легче всего осуществляется регенерация соляной кислоты по сравнению с серной и азотной кислотами [6]. Регенерация кислоты сводится к улавливанию паров соляной кислоты водой после термогидролиза кристаллов хлористого алюминия и железа [7]. Полученную соляную кислоту в дальнейшем можно использовать для головной операции выщелачивания новой порции исходного алюминийсодержащего сырья.

Соляная кислота имеет ряд неоспоримых преимуществ перед другими минеральными кислотами:

- относительно простой способ вскрытия руды с последующим переводом ценного компонента (оксида алюминия) в раствор;
- низкий уровень растворимости кремния в соляной кислоте;
- возможность практически полного удаления оксида кремния (сиштофа) без потерь соляной кислоты;
- возможность регенерации соляной кислоты и её повторное использование на переделе выщелачивания новой порции алюмосодержащего сырья [8–10].

До настоящего времени не было возможности перерабатывать огромные запасы высокремнистого алюмосодержащего сырья из-за отсутствия технологии переработки, которая бы позволяла получать глинозем, соответствующий металлургическому качеству.

Для переработки отечественных каолиновых глин была разработана комплексная кислотно-щелочная технология, позволяющая уже на первой

стадии технологического цикла отделить соединения алюминия от пустой породы (оксид кремния) и в конечном итоге получить глинозем металлургического качества [11–14]. Комплексная кислотно-щелочная технология переработки высокремнистого алюмосодержащего сырья заключается в автоклавном выщелачивании каолиновой глины [15–17] с получением алюмохлоридного раствора. Далее алюмохлоридный раствор подвергается операции фильтрации с целью отделения пустой породы (сиштоф) [18, 19]. Через осветленный алюмохлоридный раствор продувают газообразный хлороводород, в результате чего из раствора выпадает гексагидрат хлорида алюминия (ГХА) [20]. Полученные кристаллы подвергают операции кальцинации с получением черного глинозема [21]. Черновой глинозем подвергают двухстадийному выщелачиванию щелочью в атмосферных и автоклавных условиях с получением алюминатного раствора. Полученный алюминатный раствор подвергают операции декомпозиции с образованием гидроксида алюминия. Далее полученный гидроксид алюминия прокалывают с получением металлургического глинозема согласно ГОСТ 30558–98 «Глинозем металлургический».

Возможность привлечения российского низкоккачественного высокремнистого алюмосодержащего сырья для производства глинозема позволит заменить импортное сырье на отечественное, что при огромной текущей потребности алюминиевых заводов России в глиноземе позволит получить колоссальный экономический эффект от импортозамещения [22].

Анализ каолиновой глины Трошковского месторождения

Химический состав каолиновой глины был изучен при помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL OPTIM'X. Результаты химического анализа каолиновой глины представлены в табл. 4.

Изучаемая каолиновая глина характеризуется высоким содержанием оксида алюминия (Al₂O₃≈31 %), что делает данное сырье перспективным для переработки с целью получения глинозема. При повышенном содержании оксида кремния (SiO₂≈31 %) каолиновая глина относится к низкосортному алюмосодержащему сырью с низ

ким кремневым модулем $\mu_{Si} = \frac{Al_2O_3}{SiO_2} = 0,62$.

Таблица 4. Химический состав каолиновой глины

Table 4. Chemical composition of kaolin clay

Компонент/Component	Содержание, мас. % /Content, wt. %
SiO ₂	50,76
Al ₂ O ₃	31,49
Fe ₂ O ₃	1,31
TiO ₂	0,52
P ₂ O ₅	0,07
CaO	0,46
MgO	0,99
Na ₂ O	0,04
K ₂ O	0,19
V ₂ O ₅	0,01
SO ₃	0,02
П.П.П. L.O.I.	14,14

Примечание: П.П.П. – потери при прокаливании.

Note: L.O.I. – loss of ignition.

Фазовый анализ каолиновой глины был изучен при помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра со встроенным дефрактором ARL 9900 Workstation. Было установлено, что основными минералами, входящими в состав каолиновой глины, являются:

- каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \approx 64,58$, мас. %;
- монтмориллонит $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \approx 24,31$, мас. %;
- кварц $\text{SiO}_2 \approx 6,61$, мас. %.

Дифрактограмма каолиновой глины представлена на рис. 1. В составе каолиновой глины присутствуют два алюмосодержащих минерала (каолинит и монтмориллонит). Ввиду того, что каолинит малорастворим в соляной кислоте, необходим его перевод в более легковскрываемую форму – метакеолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ или $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Для этого необходим предварительный обжиг каолиновой глины.

Гранулометрический анализ каолиновой глины был изучен при помощи лазерного анализатора размеров частиц МикроСайзер 201С (Рос-

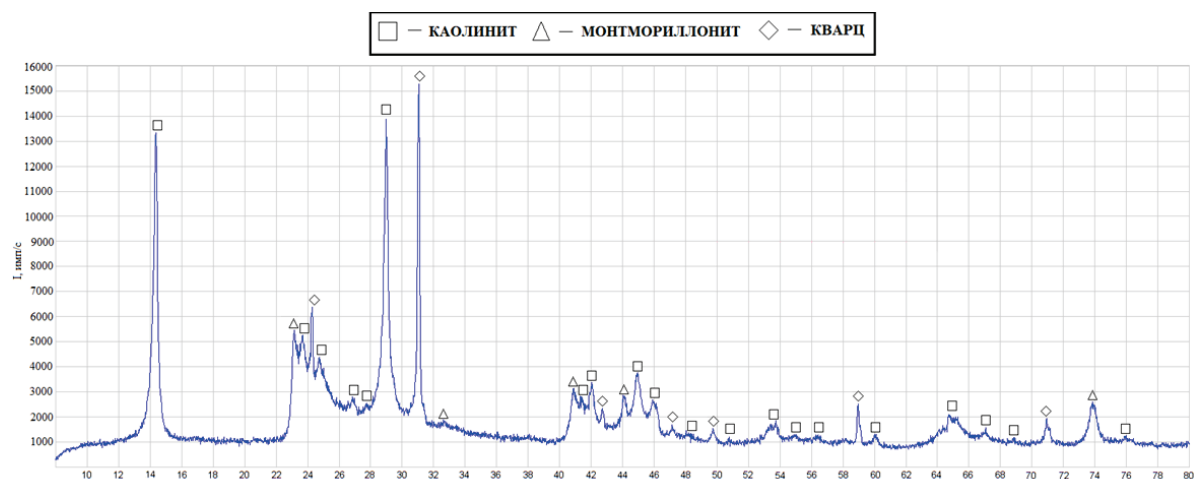


Рис. 1. Дифрактограмма каолиновой глины

Fig. 1. Diffractogram of kaolin clay

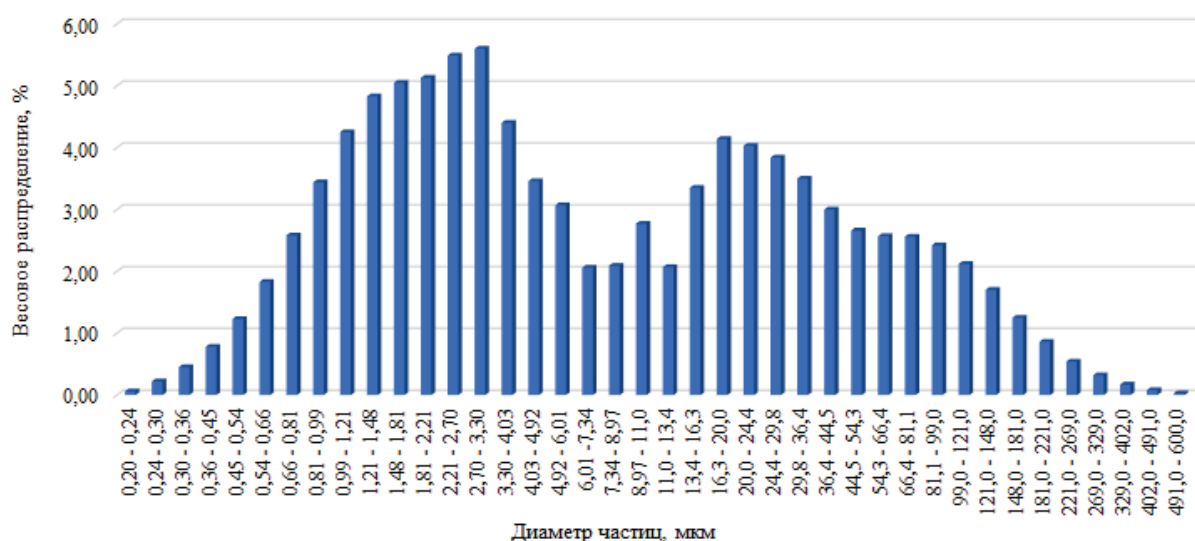


Рис. 2. Гистограмма распределения размеров частиц исходной каолиновой глины

Fig. 2. Histogram of particle size distribution of initial kaolin clay

сия). Гистограмма распределения размеров частиц исходной каолиновой глины представлена на рис. 2.

Было установлено, что каолиновая глина состоит из агломератов размером от 0,20 до 600 мкм,

при этом массовое содержание фракции менее 100 мкм составляет 93 %. Такая тонкость помола каолиновой глины является приемлемой ввиду отсутствия пылевыноса при загрузке в реактор и быстрого растворения в соляной кислоте.

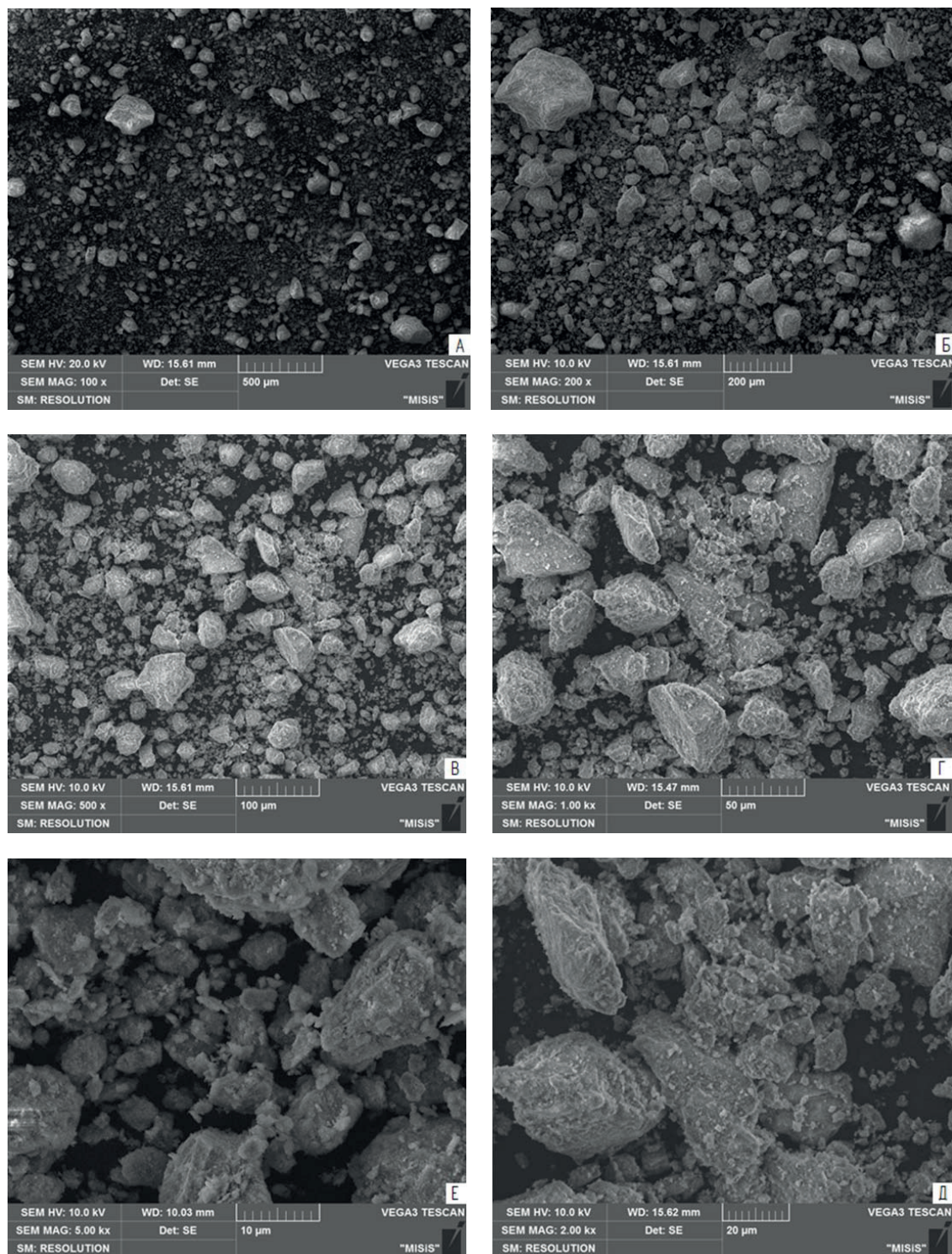


Рис. 3. Микрофотографии пространственного расположения частиц каолиновой глины при различном увеличении: А – $\times 100$, Б – $\times 200$, В – $\times 500$, Г – $\times 1000$, Д – $\times 2000$, Е – $\times 5000$

Fig. 3. Microphotographs of spatial arrangement of kaolin clay particles at different magnification: А – $\times 100$, Б – $\times 200$, В – $\times 500$, Г – $\times 1000$, Д – $\times 2000$, Е – $\times 5000$

Были сделаны микрофотографии частиц каолиновой глины, а также проведен рентгеновский микроанализ спектров. Анализ проводился с использованием электронной микроскопии («Tescan Vega 3SB» (Чехия)) с приставкой микрорентгеновского анализа (энерго-дисперсионный спектрометр «Oxford X-Act 10mm (Англия)).

Микрофотографии частиц каолиновой глины при различном увеличении представлены на рис. 3.

Микрофотография частиц каолиновой глины с отмеченными точками микрорентгеновского анализа представлена на рис. 4.

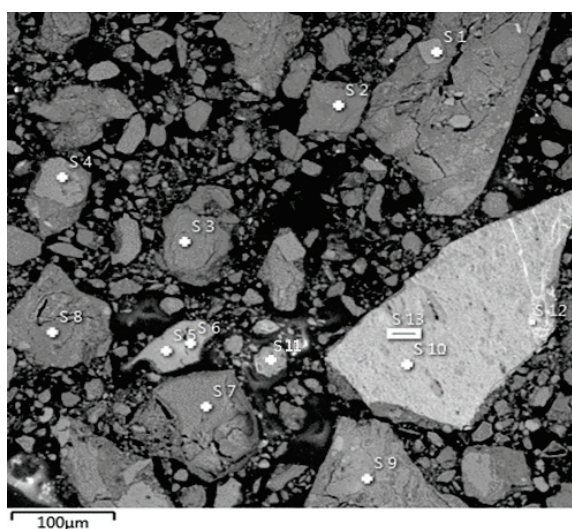


Рис. 4. Микрофотография каолиновой глины с отмеченными точками микрорентгеновского анализа

Fig. 4. Microphotograph of kaolin clay with marked micro-X-ray spectral analysis

Результаты микрорентгеновского анализа каолиновой глины представлены в табл. 5.

Таблица 5. Результаты микрорентгеновского анализа
Table 5. Results of micro-X-ray spectral analysis

№ спектра Spectrum no.	Содержание, мас. % / Content, wt. %							
	O	Al	Si	Fe	Ti	Ca	K	Mg
S 1	57,7	9,8	30,1	1,3	0,3	–	0,8	–
S 2	66,2	26,7	5,6	0,4	–	0,4	0,3	0,4
S 3	61,6	27,6	4,9	2,8	0,8	1,6	0,7	–
S 4	45,6	8,6	21,8	–	20,1	1,8	0,9	1,2
S 5	48,9	9,1	4,2	2,2	34,5	1,1	–	–
S 6	50,4	8,2	4,3	1,8	33,3	2,0	–	–
S 7	65,4	26,5	3,2	2,2	0,5	1,2	0,4	0,6
S 8	57,3	36,2	3,8	–	1,2	0,7	–	0,8
S 9	47,9	4,3	22,9	7,4	17,1	0,4	–	–
S 10	58,7	8,4	4,4	26,8	1,1	–	0,6	–
S 11	40,8	5,1	2,7	24,1	26,4	0,3	0,2	0,4
S 12	59,4	7,6	4,1	27,6	0,8	–	0,5	–
S 13	50,7	9,7	3,8	34,1	0,6	–	1,1	–

На микрофотографии каолиновой глины алюминий преимущественно представлен частицами темного цвета (рис. 4, спектры S 2, S 3, S 7, S 8), светлые участки соответствуют более тяжелым элементам, таким как кремний (рис. 4, спектры S 1, S 4, S 9), железо (рис. 4, спектры S 10, S 11, S 12, S 13) и титан (рис. 4, спектры S 4, S 5, S 6, S 9, S 11).

Для регистрации изменения массы образца исходной каолиновой глины в условиях программированного изменения температуры среды был проведен термогравиметрический анализ на термоанализаторе SDTQ600, позволяющий одновременно проводить дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) и термогравиметрический (ТГ) анализы (рис. 5). Прежде всего, это

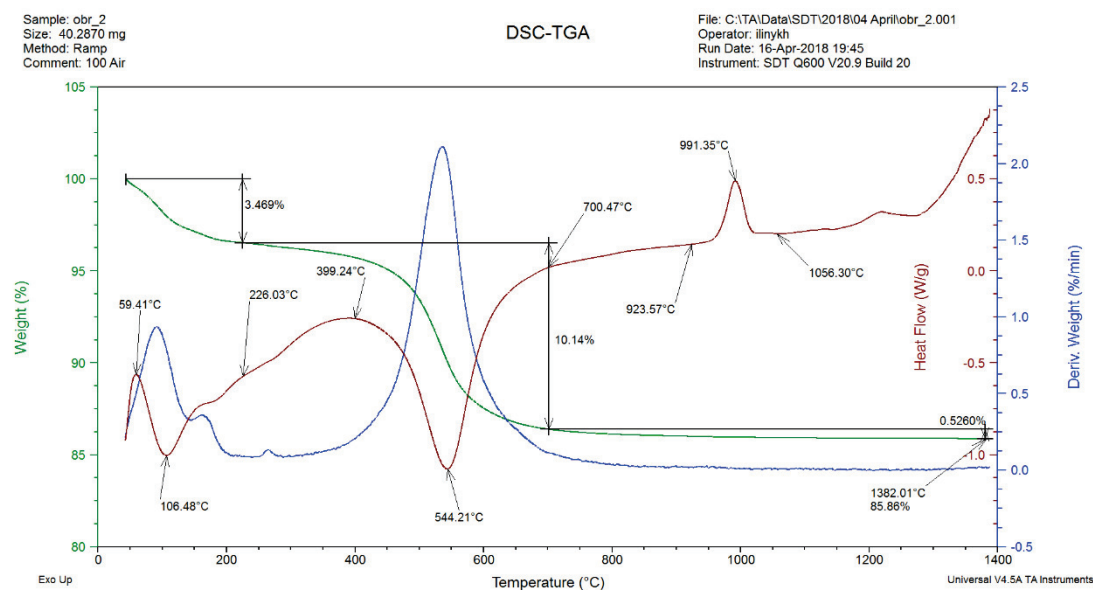


Рис. 5. Термогравиметрические кривые дифференциального сканирующего калориметрического (ДСК) и термогравиметрического (ТГ) анализов

Fig. 5. Thermogravimetric curves of differential scanning calorimetric (DSC) and thermogravimetric (TG) analyses

необходимо для того, чтобы определить температуру дегидратации и связанных с ней фазовых переходов. Эксперимент заключался в линейном нагреве каолиновой глины до 1400 °С со скоростью нагрева 25 °С/мин в атмосфере воздуха. В низкотемпературной области на термограмме наблюдается незначительный эндотермический пик в интервале температур от 60 до 226 °С, связанный с удалением адсорбированной воды из каолиновой глины. На термограмме отчетливо виден второй эндотермический пик в интервале температур 400–700 °С. В этом температурном диапазоне происходит существенная потеря массы каолиновой глины, соответствующая удалению воды, химически связанной с минералами, входящими в состав каолиновой глины [23].

На первом этапе масса каолиновой глины уменьшается примерно на 3,5 %, на втором этапе потеря массы составляет примерно 10 %. Существенная потеря массы каолиновой глины на втором этапе связана с тем, что дегидратации подвергаются такие минералы, как каолинит и монтмориллонит, массовая доля которых является самой значительной в каолиновой глине. На третьем этапе при нагреве до 1400 °С уменьшение массы каолиновой глины минимально и составляет менее 1 %. Суммарное изменение массы исходной каолиновой глины при нагреве до 1400 °С составляет 14,14 %.

Стоит отметить, что обжиг высокремнистого алюмосодержащего сырья при температуре выше 800 °С недопустим [24, 25], так как при указанной

температуре образуется нерастворимый в соляной кислоте муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Заключение

В результате исследования отечественной рудной базы выявлены наиболее крупные месторождения низкосортного высокремнистого алюмосодержащего сырья, пригодного для получения глинозема кислотно-щелочным способом. Выявлено, что наиболее перспективным является Трошковское месторождение каолиновой глины. Преимуществами Трошковского месторождения являются огромные запасы каолиновой глины, высокая степень изученности месторождения и благоприятные инженерно-геологические условия и приближенность к транс-сибирской железнодорожной магистрали.

В результате проведенных исследований было установлено, что каолиновая глина Трошковского месторождения полностью соответствует требованиям, предъявляемым к исходному сырью для кислотно-щелочной технологии получения металлургического глинозема, по содержанию целевого компонента ($\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 31\%$), фазовому составу (алюмосодержащие минералы – каолинит и монтмориллонит) и тонкости помола (массовое содержание фракции менее 100 мкм – 93 %).

Авторы выражают благодарность заведующему кафедрой цветных металлов и золота НИТУ «МИСИС» В.П. Тарасову за поддержку в процессе работы над статьей, а также значимые замечания и важнейшие советы при проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Influence of the Mineral Composition of Low-Grade Aluminium Ores on Aluminium Extraction by Acid Leaching / A. Suss, A. Damaskin, A. Senyuta, A. Panov, A. Smirnov // *Light Metals*. – 2014. – V. 1. – P. 105–109.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.
3. Tan J. Kim S. C. Understanding advanced physical inorganic chemistry. The Learner's Approach. – World Scientific. – 2011. – V. 12. – 472 p.
4. Vetchinkina T.N. Physicochemical properties of the alumina produced by alkaline and acidic methods // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2009. – V. 2. – P. 120–128.
5. Лысенко А.П., Шиловский С.Ю., Кондратьева Е.С. Совмещенные способы получения алюминиевых сплавов // *Цветные металлы*. – 2018. – № 9. – С. 35–39.
6. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминий-содержащего сырья кислотными способами. – М.: Наука, 1982. – 208 с.
7. Состояние и перспективы развития кислотных способов получения глинозема / А.В. Панов, А.С. Сеньюта, А.Г. Сусс, Ю.А. Лайнер // «Цветные металлы-2012»: Сборник научных статей. – Красноярск: Версо, 2012. – С. 272–277.
8. Мирзоев Д.Х., Каюмов А.М., Худойкулов М.М. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Зидды Республики Таджикистан // *Доклады Академии Наук Республики Таджикистан*. – 2012. – Т. 55. – № 2. – С. 141–144.
9. Запольский А.К. Сернокислотная переработка высокремнистого алюминиевого сырья. – Киев.: Наукова думка, 1981. – 208 с.
10. Лайнер А.И. Производство глинозема. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1961. – 620 с.
11. Innovative Technology for alumina production from low-grade raw materials / A. Senyuta, A. Panov, A. Suss, Y. Layner // *Minerals, Metals and Materials Series*. – 2016. – Iss. 210869. – P. 203–208.
12. Особенности поведения различных Al-Si минералов при соляно-кислотном вскрытии небокситового сырья Сибири / А.Г. Сусс, А.А. Дамаскин, А.С. Сеньюта и др. // 31 Международная конференция ICSOBA: Сборник научных статей. – Красноярск: Версо, 2013. – С. 433–438.
13. Miniplant tests of HCl technology of alumina production / A. Smirnov, D. Kibartas, A. Senyuta, A. Panov // *Minerals, Metals and Materials Series*. – 2018. – V. 1. – P. 57–62.
14. Испытание экспериментального комплекса получения глинозема по кислотному способу из высокремнистого алюминиевого сырья / Б.Г. Балмаев, В.И. Пак, М.А. Иванов, А.А. Смирнов // *Цветные металлы и минералы: IX Международный конгресс. Сборник тезисов докладов*. – Красноярск, 2013. – С. 184–185.
15. Liu K., Xue J., Zhu J. Extracting alumina from coal fly ash using acid sintering-leaching process // *Light Metals*. – 2012. – P. 201–206.
16. Кинетика высокотемпературного солянокислотного выщелачивания каолиновых глин восточносибирских месторождений в лабораторных и укрупненных условиях / Б.Г. Балмаев, С.С. Киров, В.И. Пак, М.А. Иванов // *Цветные металлы*. – 2018. – № 3. – С. 38–45.
17. Wu Cheng-you, Yu Hong-fa, Zhang Hui-fang. Extraction of aluminum by pressure acid-leaching method from coal fly ash //

- Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2012. – V 9. – P. 2282–2288.
18. Study of filtration and washing of residue after HCL leaching of kaolin clay / A.S. Senyuta, A.V. Panov, A.A. Damaskin, A.A. Smirnov // Light Metals. – 2015. – V 2. – P. 127–130.
19. Моделирование процесса фильтрования алюминийсодержащей солянокислой пульпы / Б.Г. Балмаев, С.С. Киров, М.А. Иванов, В.И. Пак // Цветные металлы. – 2017. – № 10. – С. 63–68.
20. Identification of the hydrolysis products of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by electrospray ionization mass spectrometry / A. Sarpola, V. Hietapelto, J. Jalonen, J. Jokela, R.S. Laitinen // Journal of Mass Spectrometry. – 2004. – V. 39. – P. 423–430.
21. Thermolysis of acidic aluminum chloride solution and its products / V.V. Ivanov, S.D. Kirik, A.A. Shubin, I.A. Blokhina, V.M. Denisov, L.A. Irtugo // Ceramics International. – 2013. – V. 39. – Iss. 4. – P. 3843–3848.
22. Feasibility Assessment for Leucosapphire Production from Aluminum Oxide Prepared Electrochemically / A.Yu. Nalivaiko, A.P. Lysenko, V.I. Pak, M.A. Ivanov // Refractories and Industrial Ceramics. – 2018. – V. 55. – № 1. – P. 80–84.
23. Yilmaz G. The effects of temperature on the characteristics of kaolinite and bentonite // Scientific research and essays – 2011. – V. 6. – P. 1928–1939.
24. Al-Zahrani A.A., Abdul-Majid M.H. Extraction of alumina from Local Clays by Hydrochloric Acid Process // Journal of King Abdulaziz University: Engineering Sciences. – 2009. – V. 20. – Iss. 2. – P. 29–41.
25. Extraction of Alumina from high-silicon bauxite by hydrochloric acid leaching using preliminary roasting method / D.V. Valeev, E.R. Mansurova, V.A. Bychinskii, K.V. Chudenko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2013. – V. 1. – Iss. 1. – P. 012049.

Поступила 28.01.2019 г.

Информация об авторах

Иванов М.А., аспирант кафедры цветных металлов и золота Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Пак В.И., аспирант кафедры цветных металлов и золота Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Наливайко А.Ю., кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры цветных металлов и золота Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Медведев А.С., доктор технических наук, профессор кафедры цветных металлов и золота Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Киров С.С., кандидат технических наук, доцент кафедры цветных металлов и золота Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Божко Г.Г., кандидат технических наук, доцент кафедры цветных металлов и золота Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

UDC 66.014

PROSPECTS OF USING RUSSIAN HIGH-SILICON RAW MATERIALS IN ALUMINA PRODUCTION

Maxim A. Ivanov¹,

ivanov@misiss.ru

Vyacheslav I. Pak¹,

pakvi@misiss.ru

Anton Yu. Nalivayko¹,

nalivaiko@misiss.ru

Alexander S. Medvedev¹,

mas1941medvedev@yandex.ru

Sergey S. Kirov¹,

kirovss@list.ru

Galina G. Bozhko¹,

bojko06@mail.ru

¹ National University of Science and Technology «MISIS»,
4, Leninsky avenue, Moscow, 119049, Russia.

The relevance of the research is caused by the limited reserves of low-silicon aluminum-containing raw materials for production of metallurgical alumina by the Bayer method in our country. Therefore, the management of alumina plants buys this raw materials abroad (Guinea, Brazil, Jamaica). The cost of transportation of this raw material every year becomes more and more expensive, which increases the cost of metallurgical alumina. Also, do not forget about political risks, which further aggravates this problem. Therefore, it is necessary to switch to the use of domestic high-silicon aluminum-containing raw materials of lower quality, but their reserves, located in close proximity to alumina plants, are hundreds of billions of tons.

The aim of the research is to study the domestic ore base of high-silicon aluminum-containing raw materials, to define primary sources of raw materials and their deposits, to investigate the characteristics of raw materials to assess the possibility of their use for production of metallurgical alumina.

Object: high-silicon aluminum-containing kaolin clay of Siberian deposits.

Conducted research. Chemical, phase, granulometric, microstructural, micro-x-ray spectral and thermogravimetric analyses of kaolin clay of Troshkovsky Deposit were performed.

Results. The analysis of the domestic ore base revealed the largest deposits of low-grade aluminum-containing raw materials suitable for production of metallurgical alumina. It is established that the most promising is the Troshkovsky Deposit. The advantages of this field are huge reserves of high-silicon aluminum-containing raw materials, a high degree of study of the field and favorable engineering-geological conditions. The conducted research of the Troshkovsky kaolin clay deposits have led to conclusion that the clay of this field can be used for production of metallurgical alumina by acid-alkaline technology.

Key words:

High-silicon aluminum-containing raw materials, kaolin clay, import substitution, chemical analysis, phase analysis, granulometric analysis, microstructural analysis, micro-x-ray spectral analysis, thermogravimetric analysis.

The authors are grateful to the head of the department of non-ferrous metals and gold NUST «MISIS» V.P. Tarasov for support in the process of working on the article, as well as significant comments and important advice when conducting research.

REFERENCES

1. Suss A., Damaskin A., Senyuta A., Panov A., Smirnov A. The Influence of the Mineral Composition of Low-Grade Aluminium Ores on Aluminium Extraction by Acid Leaching. *Light Metals*, 2014, vol. 1, pp. 105–109.
2. Otto M. *Sovremennyye metody analiticheskoy khimii* [Modern methods of analytical chemistry]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2008. 544 p.
3. Tan J. Kim S. C. *Understanding advanced physical inorganic chemistry. The Learner's Approach*. World Scientific, 2011, vol. 12, 472 p.
4. Vetchinkina T.N. Physicochemical properties of the alumina produced by alkaline and acidic methods. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2009, vol. 2, pp. 120–128.
5. Lysenko A.P., Shilovsky S.Yu., Kondratyeva E.S. Combined methods for production of aluminum alloys. *Tsvetnye metally*, 2018, no. 9, pp. 35–39. In Rus.
6. Layner Yu.A. *Kompleksnaya pererabotka alyuminiy-soderzhashchego syrya kislotnymi sposobami* [Complex processing of aluminum-containing raw materials by acidic methods]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 208 p.
7. Panov A.V., Senyuta A.S., Suss A.G., Layner Yu.A. Sostoyaniye i perspektivy razvitiya kislotnykh sposobov polucheniya glinozema [Status and prospects of development of acidic methods of alumina production]. «*Tsvetnye metally-2012*». *Sbornik nauchnykh statey* [Non-ferrous metals-2012. Compilation of scientific articles]. Krasnoyarsk, Verso Publ., 2012. pp. 272–277.

8. Mirzoev D.H., Kayumov A.M., Hudoykulov M.M. Nitric acid decomposition of Zidda Deposit's argillites of the Republic of Tajikistan. *The Republic Of Tajikistan's Academy of Sciences reports*, 2012, vol. 55, no. 2, pp. 141–144. In Rus.
9. Zapolsky A.K. *Sernokislottaya pererabotka vysokokremnistogo alyuminievogo syrya* [Sulfuric acid processing of high-silicon aluminum raw materials]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1981. 208 p.
10. Layner A.I. *Proizvodstvo glinozema* [Alumina production]. Moscow, State scientific and technical publishing house of literature on ferrous and non-ferrous metallurgy, 1961. 620 p.
11. Senyuta A., Panov A., Suss A., Layner Y. Innovative Technology for alumina production from low-grade raw materials. *Minerals, Metals and Materials Series*, 2016, Iss. 210869, pp. 203–208.
12. Suss A.G., Damaskin A.A., Senyuta A.S. Osobennosti povedeniya razlichnykh Al-Si mineralov pri solyano-kislotnom vskrytii neobskitovogo syrya Sibiri [Behaviors of various AlSi minerals with hydrochloric acid autopsy of reboxetine raw materials in Siberia]. *31 Mezhdunarodnaya konferentsiya ICSOBA: Sbornik nauchnykh statey* [Proc. of the 31st International conference ICSOBA]. Krasnoyarsk, Verso Publ., 2013. pp. 433–438.
13. Smirnov A., Kibartas D., Senyuta A., Panov A. Miniplant tests of HCl technology of alumina production. *Minerals, Metals and Materials Series*, 2018, vol. 1, P. F4, pp. 57–62.
14. Balmaev B.G., Pak V.I., Ivanov M.A., Smirnov A.A. Ispytanie eksperimentalnogo kompleksa polucheniya glinozema po kislотноmu sposobu iz vysokokremnistogo alyuminievogo syrya [Testing of the experimental complex for production of alumina by the acid method from high-silicon aluminum raw materials]. *IX Mezhdunarodny kongress «Tsvetnye metally i mineraly». Sbornik tezisev dokladov* [IX International Congress «Non-ferrous metals and minerals»: Book of abstracts]. Krasnoyarsk, 2013. pp. 184–185.
15. Liu K., Xue J., Zhu J. Extracting alumina from coal fly ash using acid sintering-leaching process. *Light Metals*, 2012, pp. 201–206.
16. Balmaev B.G., Kirov S.S., Pak V.I., Ivanov M.A. Kinetics of high-temperature hydrochloric leaching of kaolin clays of east-Siberian deposits in laboratory conditions and pilot plant tests. *Tsvetnye metally*, 2018, no. 3, pp. 38–45. In Rus.
17. Wu Cheng-you, Yu Hong-fa, Zhang Hui-fang. Extraction of aluminum by pressure acid-leaching method from coal fly ash. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, vol. 9, pp. 2282–2288.
18. Senyuta A.S., Panov A.V., Damaskin A.A., Smirnov A.A. Study of filtration and washing of residue after HCL leaching of kaolin clay. *Light Metals*, 2015, vol. 2, pp. 127–130.
19. Balmaev B.G., Kirov S.S., Ivanov M.A., Pak V.I. Filtration process modeling for aluminium-bearing hydrochloric acid pulp. *Tsvetnye metally*, 2017, no. 10, pp. 63–68. In Rus.
20. Sarpola A., Hietapelto V., Jalonen J., Jokela J., Laitinen R.S. Identification of the hydrolysis products of $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ by electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 2004, vol. 39, pp. 423–430.
21. Ivanov V.V., Kirik S.D., Shubin A.A., Blokhina I.A., Denisov V.M., Irtugo L.A. Thermolysis of acidic aluminum chloride solution and its products. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, Iss. 4, pp. 3843–3848.
22. Nalivaiko A.Yu., Lysenko A.P., Pak V.I., Ivanov M.A. Feasibility Assessment for Leucosapphire Production from Aluminum Oxide Prepared Electrochemically. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2018, vol. 55, no. 1, pp. 80–84.
23. Yilmaz G. The effects of temperature on the characteristics of kaolinite and bentonite. *Scientific research and essays*, 2011, vol. 6, pp. 1928–1939.
24. Al-Zahrani A.A., Abdul-Majid M.H. Extraction of alumina from Local Clays by Hydrochloric Acid Process. *Journal of King Abdulaziz University: Engineering Sciences*, 2009, vol. 20, Iss. 2, pp. 29–41.
25. Valeev D.V., Mansurova E.R., Bychinskii V.A., Chudenko K.V. Extraction of Alumina from high-silicon bauxite by hydrochloric acid leaching using preliminary roasting method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2013, vol. 1, Iss. 1, pp. 012049.

Received: 28 January 2019.

Information about the authors

Maxim A. Ivanov, postgraduate, National University of Science and Technology «MISIS».

Vyacheslav I. Pak, postgraduate, National University of Science and Technology «MISIS».

Anton Yu. Nalivayko, Cand. Sc., senior lecturer, National University of Science and Technology «MISIS».

Alexander S. Medvedev, Dr. Sc., professor, National University of Science and Technology «MISIS».

Sergey S. Kirov, Cand. Sc., associate professor, National University of Science and Technology «MISIS».

Galina G. Bozhko, Cand. Sc., associate professor, National University of Science and Technology «MISIS».

УДК 519.688:622.276

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОТОКОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ СКВАЖИН С ТРЕЩИНАМИ ГИДРОРАЗРЫВА ПЛАСТА

Сергеев Виктор Леонидович¹,
SergeevVL@ignd.tpu.ru

Донг Ван Хоанг¹,
hoang.tpu@gmail.com.

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

Актуальность работы вызвана необходимостью создания методов оперативной интерпретации результатов нестационарных исследований по восстановлению забойного давления горизонтальных скважин с трещинами гидроразрыва пласта, повышения достоверности оценок параметров нефтяных пластов и сокращения времени простоя скважин.

Целью исследования является разработка моделей и алгоритмов идентификации фильтрационных потоков для определения фильтрационных параметров и пластового давления в процессе нестационарных исследований горизонтальных скважин с трещинами гидроразрыва пласта.

Методы основаны на использовании результатов гидродинамических исследований скважин с трещинами гидроразрыва пласта, системного анализа, моделирования систем с учетом дополнительной информации и экспертных оценок, оптимизации функций, линейной алгебры. Решение задачи идентификации фильтрационных потоков проводилось с использованием интегрированных систем моделей забойного давления с нестационарными параметрами, с учетом дополнительных сведений и экспертных оценок проницаемости пласта и пластового давления. Апробация моделей и алгоритмов идентификации потоков и определения параметров пласта и трещины проводилась с использованием промысловых данных нестационарных исследований горизонтальных скважин нефтяных месторождений по восстановлению забойного давления с трещинами гидроразрыва пласта с использованием программного комплекса Saphir.

Результаты. На примере обработки результатов нестационарных исследований по восстановлению забойного давления горизонтальных скважин нефтяного месторождения показано, что предложенные модели и алгоритмы идентификации фильтрационных потоков позволяют определять эффективную длину горизонтального участка ствола скважины, латеральную проницаемость, пластовое давление и скин-фактор в процессе проведения исследований, в условиях частичного либо полного отсутствия на кривой восстановления давления участка позднего радиального потока, значительно сократить время простоя скважин.

Ключевые слова:

Нестационарные исследования, фильтрационные потоки, идентификация, адаптация, забойное давление, горизонтальные скважины, нефтяные пласты, трещины гидроразрыва пласта.

Введение

В настоящее время актуальной является проблема интерпретации результатов нестационарных исследований горизонтальных скважин по восстановлению забойного давления с трещинами гидроразрыва пласта (ГРП). Отметим, что использование традиционных графоаналитических методов интерпретации, основанных на исследовании кривой восстановления забойного давления, вызывает значительные трудности, связанные с отсутствием участков раннего и позднего радиальных потоков, искажениями на этих участках забойного давления. Так, например, для получения полноценных кривых восстановления забойного давления горизонтальных скважин с трещинами ГРП с участком позднего радиального потока требуется проведение достаточно продолжительных исследований, порядка 1000 часов и более. Интерпретация таких кривых восстановления забойного давления требует привлечения квалифицированных интерпретаторов, снижает оперативность получения необходимой для контроля и управления работой скважин информации, приводит к значительным материальным затратам [1–10].

В этой связи актуальна задача разработки моделей и алгоритмов оперативной обработки ре-

зультатов нестационарных исследований горизонтальных скважин с трещинами ГРП в процессе проведения гидродинамических исследований в условиях частичного либо полного отсутствия на кривой восстановления давления участка позднего радиального потока. Решение данной проблемы для скважин без ГРП было рассмотрено в работе [11], где задача идентификации позднего радиального потока решалась с использованием адаптивного метода обработки результатов нестационарных исследований горизонтальных скважин и уравнения Вольтерра 1-го рода. Показано, что разработанные модели и алгоритмы идентификации позволяют оперативно, в процессе проведения нестационарных исследований, обрабатывать короткие недовосстановленные кривые забойного давления, определять параметры пласта и время завершения исследований.

В данной работе рассматривается задача оперативной идентификации фильтрационных потоков в процессе проведения нестационарных исследований горизонтальных скважин с трещинами ГРП с использованием интегрированной системы моделей забойного давления с нестационарными параметрами, с корректировкой дополнительной информации о проницаемости пласта. Предлагается

новый алгоритм решения оптимизационных задач по определению параметров интегрированных моделей забойного давления и параметров корректировки дополнительной информации и экспертных оценок.

Модели и алгоритмы идентификации фильтрационных потоков

В основе задачи идентификации фильтрационных потоков по кривой восстановления забойного давления горизонтальной скважины с трещинами ГРП использованы интегрированные системы моделей с нестационарными параметрами $\alpha_n = \alpha(t_n)$, с использованием дополнительной информации вида:

$$\begin{cases} P_{3,j}^*(t_n) = \\ = P_{3,j}(t_0) + f_{o,j}(t_n, \alpha_{n,j}) + \xi(t_n), t_n \in (t_{n,j}, t_{k,j}), \\ h_{j,k} \cdot \bar{z}_{j,k} = f_{a,j,k}(t_n, \alpha_{n,j}) + \eta_n, j = \overline{1,4}, k = \overline{1,l}, \end{cases} \quad (1)$$

где $P_{3,j}^*(t_n)$, $P_{3,j}(t_0)$ – фактические значения забойного давления, полученные в моменты времени t_n и t_0 ; $f_{o,j}(t_n, \alpha_{n,j})$ – значения забойного давления, вычисленные на основе соответствующей модели филь-

рационного потока с номером j (табл. 1); $\bar{z}_{j,k}$ – фактические значения дополнительных априорных данных и экспертных оценок параметров нефтяных пластов; $f_{a,j,k}(t_n, \alpha_{n,j})$ – значения дополнительных данных и экспертных оценок, полученные на основе модели; $h_{j,k}$ – параметры корректировки не точно заданных дополнительных данных и экспертных оценок параметров пласта; $t_{n,j}$, $t_{k,j}$ – моменты времени начала и завершения фильтрационного потока с номером j ; ξ_n , η_n – случайные величины, связанные с погрешностью измерений забойного давления и ошибками задания экспертных оценок и других неконтролируемых факторов.

Модели фильтрационных потоков горизонтальных скважин с трещинами ГРП приведены в табл. 1. На рис. 1 представлен диагностический график фильтрационных потоков в билогарифмических координатах.

Решение задачи идентификации фильтрационных потоков рассмотрим на примере интегрированной системы моделей забойного давления позднего радиального потока с учетом дополнительной априорной информации и экспертных оценок о латеральной проницаемости $k_{r,n}$ [11]

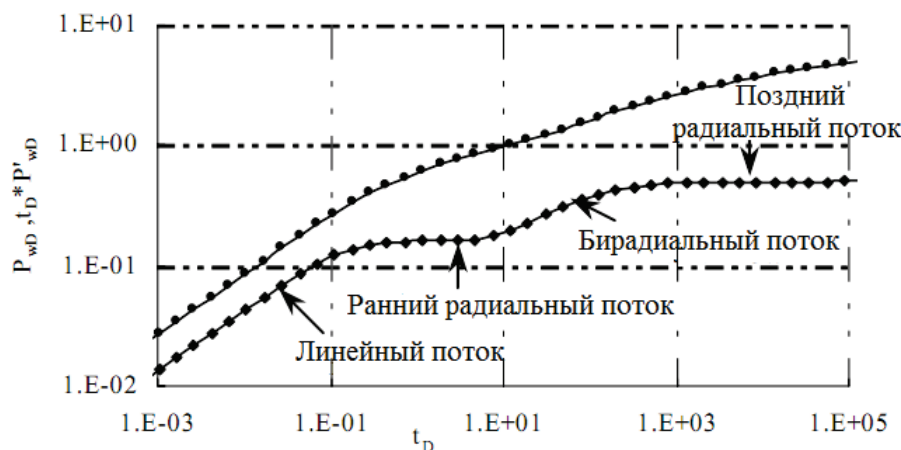


Рис. 1. Диагностический график потоков в билогарифмических координатах [12]

Fig. 1. Diagnostic plot of flow regimes in log-log scales [12]

Таблица 1. Модели фильтрационных потоков для горизонтальных скважин с трещинами ГРП [12–16]

Table 1. Models of filtration flow regimes of horizontal wells with hydraulic fractures [12–16]

Фильтрационные потоки Filtration flow regimes	Уравнение Equation	Дополнительная информация Additional information
Линейный Linear flow	$\Delta P_s = \frac{C_{st} q B}{h} \left(\frac{\mu}{\phi c_t k_y x_f} \right)^{0.5} \sqrt{t}$	x_f – полудлина трещин half fracture length
Ранний радиальный First radial	$\Delta P_s = \frac{C_{sfr} q \mu B}{N_f h k_r} \ln \left(\frac{2,25 k_r t}{\phi c_t \mu r_{np}^2} \right)$	N_f – количество трещин number of fractures
Бирадиальный Birrational flow	$\Delta P_s = \frac{C_{sbr} q \mu B}{k_y h} \left(\frac{4}{L^2 \phi \mu c_t} \right)^{0.36} t^{0.36}$	L – длина горизонтального ствола length of horizontal wellbore
Поздний радиальный Late radial	$\Delta P_s = \frac{C_{spr} q \mu B}{h k_r} \ln \left(\frac{2,25 k_r t}{\phi \mu c_t r_{np}^2} \right)$	$P_{пл}$ – пластовое давление / reservoir pressure $k_r = \sqrt{k_x k_y}$ – латеральная проницаемость lateral permeability

$$\begin{cases} P_3^*(t_n) = P_3(t_0) + f(b_n, t_n)(\alpha_{1n} + \alpha_{2n} \ln t_n) + \xi_n, \\ h_{k,n} \cdot \bar{\alpha}_2 = \alpha_{2n} + \eta_n, t_n = t_{n,br}, t_{nk}, \end{cases} \quad (2)$$

где $f(b_n, t_n) \rightarrow 1$ при $t_n \rightarrow \infty$ – поправочная функция с переменным, зависящим от времени t_n с параметром b_n ; $\alpha_{1n} = \frac{C_s q_0 \mu B}{4\pi k_{r,n} h} \ln \left(\frac{2,25 k_{r,n}}{\phi \mu r_{np}^2} \right)$; $\alpha_{2n} = \frac{C_s q_0 \mu B}{4\pi k_{r,n} h}$; $\bar{\alpha}_2 = \frac{C_s q_0 \mu B}{4\pi k_{r,n} h}$; $k_{r,n}$ – латеральная проницаемость;

q_0 – дебит скважины, см³/с; ϕ – пористость, доля; μ – вязкость нефти, сПз; $r_{np,n}$ – приведенный радиус скважины, см; B – объемный коэффициент, м³/м³; h – толщина пласта, см; k_r – дополнительные данные и экспертные оценки латеральной проницаемости; C_s – константа, зависящая от используемой системы единиц.

Особенность модели (2) заключается в том, что момент времени завершения исследований t_{nk} является неизвестной величиной и определяется наряду с неизвестными параметрами α_{1n} , α_{2n} , b_n , $h_{k,n}$ (2) в процессе проведения гидродинамических исследований.

Решение задачи определения параметров модели (2), представленной для удобства в матричном виде,

$$\begin{cases} \Delta P_{3,n}^* = F(b_n) \cdot \alpha_n + \xi_n, \\ h_{k,n} \cdot \bar{\alpha} = \Gamma \cdot \alpha_n + \Gamma \cdot \eta_n, n = 1, n_k \end{cases} \quad (3)$$

по аналогии с [17] сводится к решению двух одномерных оптимизационных задач по определению параметра b_n модели поправочной функции $f(b_n, t_n)$ и параметра коррективки $h_{k,n}$ вида:

$$\begin{aligned} b_n^*(h_{k,n}) &= \\ &= \arg \min_{b_n} (\| \Delta P_{3,n}^* - F(b_n) \cdot \alpha_n^*(b_n, h_{k,n}) \|_{W_n}^2), \end{aligned} \quad (4)$$

$$h_{k,n}^* = \arg \min_{h_{k,n}} (\| \Delta P_{3,n}^* - F(b_n^*) \cdot \alpha_n^*(b_n^*, h_{k,n}) \|_{W_n}^2), \quad (5)$$

где параметры $\alpha_n = (\alpha_{1n}, \alpha_{2n})^T$ (3) определяются из решения системы линейных алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} (F(b_n)^T W_n F(b_n) + h_p I) \alpha_n &= \\ &= F(b_n)^T W_n \Delta P_{3,n}^* + h_{k,n} \cdot \bar{\alpha}. \end{aligned} \quad (6)$$

В (3)–(6) приняты обозначения: $\Delta P_{3,n}^* = (P_3^*(t_i) - P_3^*(t_0), i=1, n)^T$, $\bar{\alpha} = (0, \bar{\alpha}_2)^T$, $\alpha_n = (\alpha_{1n}, \alpha_{2n})^T$ –

векторы столбцы; $F_n(b_n) = \begin{pmatrix} f_1 & f_2 & \dots & f_n \\ f_1 x_1 & f_2 x_2 & \dots & f_n x_n \end{pmatrix}_{2,n}^T$ –

матрица размерности $(2, n)$, в которой $f_i = f(b_n, t_i)$, $x_i = \ln(t_i)$, $i=1, n$; $W_n = \text{diag}(w((t_n - t_{n-i})/h_3), i=0, n-1)$ – диагональная матрица весовых функций $w((t_n - t_{n-i})/h_3)$ с параметром h_3 для формирования в момент времени t_n текущего участка обработки; h_p – параметр регуляризации для обеспечения невырожденности матрицы $F(b_n)^T W_n F(b_n)$; I – единич-

ная матрица; $\Gamma = \text{diag}(0, 1)$ – диагональная матрица; $\|X\|_W^2 = X^T W X$ – квадратичная норма вектора $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$; ξ_n , η_n – векторы случайных величин; T – символ транспонирования.

По аналогии с (1) в (2) имеют место интегрированные системы моделей бирадиального потока [18, 19]

$$\begin{cases} P_3^*(t_n) = \alpha_{1br,n} + \alpha_{2br,n} t_n^{0,36} + \xi_n, \\ h_{k,n} \cdot \bar{\alpha}_{2br} = \alpha_{2br,n} + \eta_n, t_n = t_0, t_{nk} \end{cases} \quad (7)$$

раннего радиального потока (8)

$$\begin{cases} P_3^*(t_n) = P_3(t_0) + (\alpha_{1r,n} + \alpha_{2r,n} \ln t_n) + \xi_n, \\ h_{k,n} \cdot \bar{\alpha}_{2r} = \alpha_{2r,n} + \eta_n, t_n = t_0, t_{nk} \end{cases} \quad (8)$$

и линейного потока (9)

$$\begin{cases} P_3^*(t_n) = \alpha_{1l,n} + \alpha_{2l,n} \sqrt{t_n} + \xi_n, \\ h_{k,n} \cdot \bar{\alpha}_{2l} = \alpha_{2l,n} + \eta_n, t_n = t_0, t_{nk}, \end{cases} \quad (9)$$

где $\alpha_{1br,n} = P_3(t_0)$, $\alpha_{2br,n} = \frac{C_{sbr} q \mu B}{k_y h} \left(\frac{4}{L^2 \phi \mu c_i} \right)^{0,36}$ – па-

раметры модели бирадиального потока;

$\alpha_{1r,n} = \frac{C_{sfr} q \mu B}{N_f h k_r} \ln \left(\frac{2,25 k_r}{\phi c_i \mu r_{np}^2} \right)$, $\alpha_{2r,n} = \frac{C_{sfr} q \mu B}{N_f h k_r}$ – па-

раметры модели раннего радиального потока;

$\alpha_{1l,n} = P_3(t_0)$, $\alpha_{2l,n} = \frac{C_{sl} q B}{h} \left(\frac{\mu}{\phi c_i k_y x_f} \right)^{0,5}$ – параметры

модели линейного потока; k_y – горизонтальная проницаемость, мД; C_{sbr} , C_{sfr} , C_{sl} – константы, зависящие от используемой системы единиц. Оценки параметров α_{1br} , α_{2br} , α_{1r} , α_{2r} , α_{1l} , α_{2l} и параметров коррективки h_k определяются по аналогии с (5), (6).

Апробации алгоритмов идентификации фильтрационных потоков

Результаты апробации моделей и алгоритмов идентификации фильтрационных потоков двух горизонтальных скважин с трещинами ГРП нефтяного месторождения Тюменской области приведены на рис. 2–5 и в табл. 3. Фактические и восстановленные значения забойного давления скважин № 1 и 2 и их производные, полученные соответственно за 480 и 450 часов гидродинамических исследований, приведены на рис. 2, 3.

На рис. 4 представляются оценки латеральной проницаемости скважин № 1 и 2

$$k_{r,n}^* = \frac{\phi \mu r_{np,n}^2}{4 \alpha_{2,n}^* (b_n^*, h_{k,n}^*)}, \quad (10)$$

где параметры b_n^* , $h_{k,n}^*$ модели (2) определялись путем решения оптимизационных задач (7), (8) методом дихотомии [20] при постоянных единичных значениях весовой функции в текущем интервале обработки $[t_n - t_{n-4}]$, содержащем пять значений забойного давления ($w_n((t_n - t_{n-i})/h_3) = 1$ при $t_n - t_{n-i} \leq h_3 = t_n - t_{n-4}$ и $w_n((t_n - t_{n-i})/h_3) = 0$ при $t_n - t_{n-i} > h_3$, $i=0, n-1$) и $h_p = 1$.

На рис. 5 приведены оценки пластового давления скважин № 1 и 2

$$P_{пл,n} = f(b_n^*, t_n)(\alpha_{1,n}^* + \alpha_{2,n}^* \ln T), \quad (11)$$

где T – время восстановления забойного давления до пластового (табл. 2).

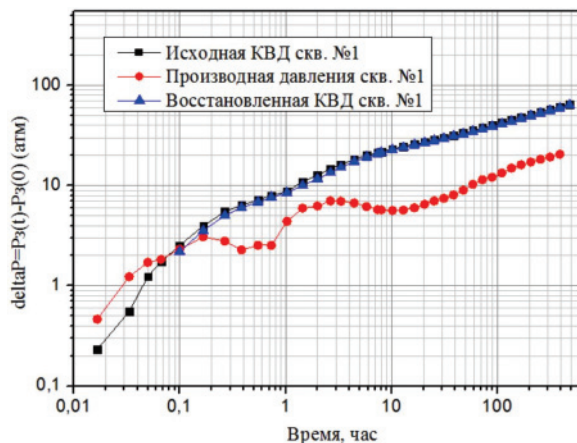


Рис. 2. Кривая восстановления давления скважины № 1 и её производная

Fig. 2. Pressure buildup curve of well 1 and its derivative

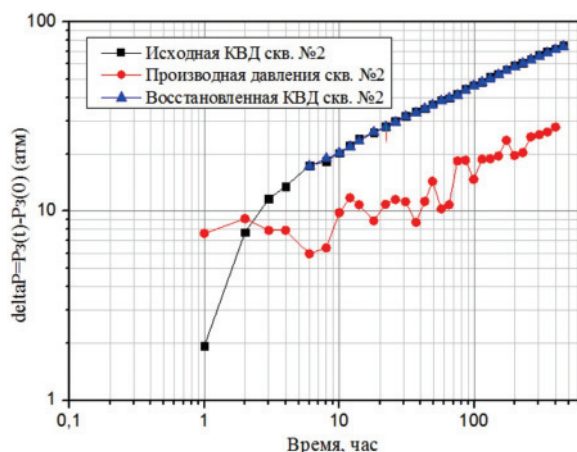


Рис. 3. Кривая восстановления давления скважины № 2 и её производная

Fig. 3. Pressure buildup curve of well 2 and its derivative

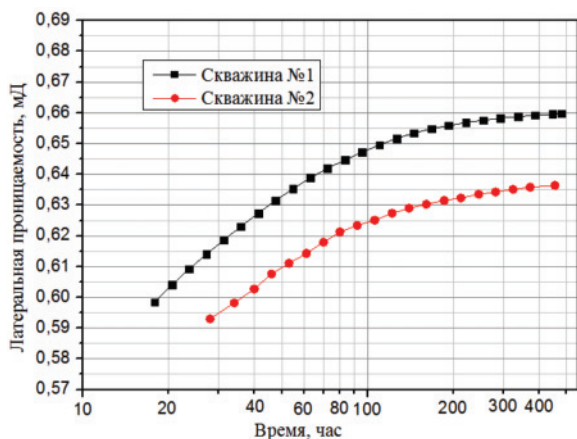


Рис. 4. Оценки латеральной проницаемости скважины № 1 и 2

Fig. 4. Estimates of lateral permeability of wells 1 and 2

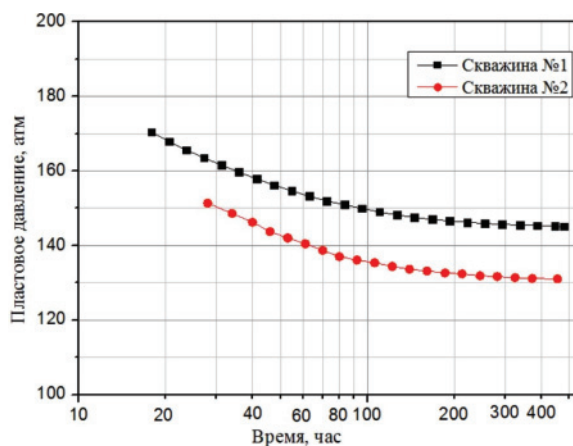


Рис. 5. Оценки пластового давления скважины № 1 и 2

Fig. 5. Estimates of reservoir pressure of wells 1 and 2

В табл. 2 приведены промысловые данные и дополнительные сведения для скважин № 1 и 2.

Таблица 2. Промысловые данные и дополнительные сведения по скважинам № 1 и 2

Table 2. Initial and additional a priori data of wells 1 and 2

Промысловые данные и дополнительные сведения параметров пласта и скважин Field data and additional data of reservoir and well parameters	Скважина/Well	
	1	2
Коэффициент сжимаемости нефти, атм ⁻¹ Oil compressibility coefficient, atm ⁻¹	2,67·10 ⁻⁴	9,86·10 ⁻⁵
Вязкость, сП Viscosity, cP	0,54	0,54
Атмосферное давление, ат Atmosphere pressure, at	1,033	1,033
Радиус скважины, м Well radius, m	0,108	0,108
Коэффициент сжимаемости системы, атм ⁻¹ System compressibility coefficient, atm ⁻¹	1,95·10 ⁻⁴	1,95·10 ⁻⁴
Температура при нормальных условиях (+20 °C) К Temperature, standard conditions (+20 °C) K	293	293
Дебит скважины до остановки, м³/сут Well rate before shut-in, m³/day	20	56
Пористость Porosity	0,135	0,137
Длина горизонтального ствола, м Length of horizontal wellbore, m	136	235
Экспертная оценка латеральной проницаемости, мД Expert of lateral permeability, mD	1,2	1,2
Время восстановления забойного давления до пластового, Т, ч Time, for which bottomhole pressure will restore to reservoir pressure, T, hour	600	550

В табл. 3 приведены оценки латеральной проницаемости (10), пластового давления (11), скин-фактора скважины (12) и полудлина трещины (13), полученные по аналогии с (10) адаптивным методом интегрированных моделей (АМИМ) (2)–(8) и с использованием ПО Saphir за разные периоды нестационарных исследований горизонтальных скважин.

$$S_n^* = \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_{1,n}^*}{\alpha_{2,n}^*} - \ln \frac{k_{r,n}^*}{\phi \mu c_i r_c} \right), \quad (12)$$

$$x_{f,n}^* = \left(\frac{C_{sl} q B}{h \alpha_{2l,n}^*} \right)^2 \frac{\mu}{\phi c_i k_y}, \quad (13)$$

где $\alpha_{2l,n}^*$ – оценки параметра линейного потока;

$k_y = \frac{C_{sbr} q \mu B}{\alpha_{2br}^* h} \left(\frac{4}{L^2 \phi \mu c_i} \right)^{0,36}$; α_{2br}^* – оценки параметра бирадиального потока.

Таблица 3. Результаты нестационарных исследований горизонтальных скважин с трещинами гидроразрыва пласта

Table 3. Results of transient tests in horizontal wells with hydraulic fractures

Скважина Well	Время исследований, ч Research time, hour	Латеральная проницаемость, мД Lateral permeability, mD		Пластовое давление, атм Reservoir pressure, atm		Интегральный скин-фактор Total skin		Полудлина трещин, м Half-length of fractures, m	
		Saphir	АМИМ	Saphir	АМИМ	Saphir	АМИМ	Saphir	АМИМ
1	50	1,17	0,63	140,3	154,0	-4,63	-5,41	1,08	1,32
	100	0,92	0,65	141,7	149,4	-4,78	-5,54	1,17	1,35
	170	0,70	0,66	143,1	145,9	-4,89	-5,67	1,22	1,39
	300	0,62	0,66	145,2	145,7	-5,08	-5,67	1,28	1,42
	479	0,60	0,66	146,9	145,1	-5,36	-5,61	1,39	1,44
2	50	1,02	0,61	128,9	145,5	-4,56	-5,0	15,3	20,1
	100	0,87	0,63	130,1	137,4	-4,98	-5,13	17,1	21,3
	160	0,66	0,63	130,7	134,3	-5,15	-5,20	20,5	23,5
	300	0,58	0,63	132,1	133,8	-5,43	-5,23	24,5	23,4
	456	0,58	0,64	133,7	133,5	-5,43	-5,24	24,5	23,4

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кременецкий М.И., Ипатов А.И., Гуляев Д.Н. Информационное обеспечение и технологии гидродинамического моделирования нефтяных и газовых скважин. – М.: Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2012. – 896 с.
- Bourdet D., Ayoub J.A., Pirard Y.M. Use of pressure derivative in well test interpretation // Society of Petroleum Engineers. – 1984. – № 12777. – P. 293–302.
- Хисамов Р.С., Сулейманов Э.И., Фархуллин Р.Г. Гидродинамические исследования скважин и методы обработки результатов измерений. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2000. – 228 с.
- Ozkan E., Brown M., Raghavan R. Comparison of fractured horizontal-well performance in conventional and unconventional reservoirs // Society of Petroleum Engineers. – 2009. – № 121290. – P. 1–16.
- Развитие геофизического и гидродинамического мониторинга на этапе перехода к разработке объектов с трудноизвлекаемыми запасами нефти / В.Г. Мартынов, А.И. Ипатов, М.И. Кременецкий, Д.Н. Гуляев, В.М. Кричевский, В.В. Кокурина, С.И. Мельников // Нефтяное хозяйство. – 2014. – № 3. – С. 106–109.
- Horne R.N., Temeng K.O. Relative productivities and pressure transient modeling of horizontal wells with multiple fractures //

Из табл. 3 видно, что рассмотренный метод идентификации фильтрационных потоков АМИМ (2)–(5) позволяет получить оценки латеральной проницаемости, пластового давления, скин-фактора скважины и длину трещины ГРП на более коротких недовосстановленных кривых забойного давления по сравнению с оценками, полученными с использованием ПК Saphir. Например, для скважины № 1 стабилизация оценок латеральной проницаемости, полученных методом АМИМ, наступает через 100 часов нестационарных исследований. Стабилизация оценок латеральной проницаемости, полученных в ПК Saphir, наступает значительно позже, через 480 часов исследований.

Выводы

Для решения задачи идентификации фильтрационных потоков в процессе нестационарных исследований горизонтальных скважин с трещинами гидроразрыва пласта предложено использовать интегрированные системы моделей кривой восстановления забойного давления с нестационарными параметрами, с учетом и корректировкой дополнительной информации.

На примерах обработки результатов нестационарных исследований двух горизонтальных скважин с трещинами гидроразрыва пласта нефтяного месторождения показано, что предложенные модели и алгоритмы идентификации фильтрационных потоков позволяют:

- определять латеральную проницаемость, пластовое давление, полудлину трещин, скин-фактор скважины в процессе проведения нестационарных исследований по восстановлению забойного давления в условиях отсутствия участка позднего радиального потока;
- значительно сократить время простоя скважин.

Society of Petroleum Engineers. – 1995. – № 29891. – P. 563–574.

- Кременецкий М.И., Кокурина В., Морозовский Н. Оценка добычных возможностей пластов низкой проницаемости вскрытых трещинами гидроразрыва сложной конфигурации по результатам ГДИС // Society of Petroleum Engineers. – 2017. – № 187766-RU. – С. 1–19.
- Kuchuk F.J., Onur M., Hollaender F. Pressure transient formation and well testing: Convolution, Deconvolution and Nonlinear Estimation. – Amsterdam: Elsevier, Developments in Petroleum Science, 2010. – V. 57. – 389 p.
- Brown M., Ozkan E., Raghavan R. Practical solutions for pressure-transient responses of fractured horizontal wells in unconventional shale reservoirs // Society of Petroleum Engineers. – 2011. – № 125043. – P. 663–676.
- Raghavan R., Chen C., Bijan A. An analysis of horizontal wells intercepted by multiple fractures // Society of Petroleum Engineers. – 1997. – № 27652. – P. 235–245.
- Сергеев В.Л., Донг Ван Хоанг. Адаптивная интерпретация гидродинамических исследований горизонтальных скважин с идентификацией псевдорадиального потока // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 10. – С. 67–73.

12. Zerzar A., Tiab D., Bettam Y. Interpretation of multiple hydraulically fractured horizontal wells // Society of Petroleum Engineers. – 2004. – № 88707. – P. 1–13.
13. Biryukov D., Kuchuk F.J. Pressure transient behavior of horizontal wells intersecting multiple hydraulic fractures in naturally fractured reservoirs // Transport in Porous Media. – 2015. – № 110. – P. 369–408.
14. Kuchuk F.J., Habashy T. Pressure behavior of horizontal wells with multiple fractures // Society of Petroleum Engineers. – 1994. – № 27971. – P. 1–11.
15. Geilikman M., Wong S. Hydraulic fractures interference in horizontal wells: Compact and diffuse patterns of fracture growth // Society of Petroleum Engineers. – 2013. – № 167161-MS. – P. 1–13.
16. Larsen L., Hegre T. Pressure transient analysis of multifractured horizontal wells // Society of Petroleum Engineers. – 1994. – № 28389. – P. 265–276.
17. Сергеев В.Л., Бу К.Д. К оптимизации адаптивных алгоритмов идентификации и интерпретации гидродинамических исследований с учетом влияния ствола скважины // Доклады ТУСУРа. – Март 2016. – № 1 (39). – С. 98–102.
18. Sergeev V.L., Dong Van Hoang. Adaptive identification and interpretation of pressure transient tests of horizontal wells: Challenges and perspectives // Proc. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – V. 43. – № 1. – P. 1–6.
19. Сергеев В.Л. Интегрированные системы идентификации. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 198 с.
20. Пантелеев А.В., Летова Т.А. Методы оптимизации в примерах и задачах. – СПб.: Издательство «Лань», 2015. – 512 с.

Поступила 27.12.2018 г.

Информация об авторах

Сергеев В.Л., доктор технических наук, профессор отделения нефтегазового дела Школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Донг Ван Хоанг, аспирант отделения нефтегазового дела Школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 519.688:622.276

IDENTIFICATION OF FILTRATION FLOW REGIMES IN HYDRODYNAMIC STUDIES OF HORIZONTAL WELLS WITH HYDRAULIC FRACTURES

Viktor L. Sergeev¹,
SergeevVL@ignd.tpu.ru

Dong Van Hoang¹,
hoang.tpu@gmail.com

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

The relevance of the research is caused by the need to create methods for operational processing the results of non-stationary researches in horizontal wells with hydraulic fractures, and increasing accuracy of parameter estimates of oil reservoirs and decreasing shut-in time.

The main aim of the research is to develop the models and algorithms for identifying filtration flow regimes, defining filtration characteristics and reservoir pressure in processing of non-stationary researches in horizontal wells with hydraulic fractures.

The methods are based on the researches in the field of hydrodynamic studies of wells with hydraulic fractures system analysis, system modeling taking into account additional information and expert estimates, function optimization, linear algebra. Using integral system of wellbore pressure models with time-dependent variables, with account of additional prior information and expert estimates about reservoir permeability and reservoir pressure, the problem of filtration flow identification was solved. Testing of models and algorithms for flow identification and determination of reservoir and fracture parameters was carried out on the basis of field data from non-stationary researches of horizontal oil wells with hydraulic fractures by pressure buildup curves using the software package Saphir.

The results. Processing non-stationary research results by pressure buildup curves of horizontal wells shows that the proposed models and algorithms for identification of filtration flow regimes allow determining the effective length of horizontal wellbore, lateral permeability, reservoir pressure and skin factor in the process of research, under conditions of partial or complete absence of late radial flow on pressure buildup curves, significantly reducing shut-in time.

Key words:

Non-stationary researches, filtration flow regimes, identification, adaptation, wellbore pressure, horizontal wells, oil reservoirs, hydraulic fracturing.

REFERENCES

- Kremenetsky M.I., Ipatov A.I., Gulyaev D.N. *Informatsionnoe obespechenie i tekhnologii gidrodinamicheskogo modelirovaniya neftyanykh i gazovykh zalezhey* [Information and technology of hydrodynamic modeling of oil and gas deposits]. Moscow; Izhevsk, Institute of computer research Press, 2012. 896 p.
- Bourdet D., Ayoub J.A., Pirard Y.M. Use of pressure derivative in well test interpretation. *Society of Petroleum Engineers*, 1989, no. 12777, pp. 293–302.
- Khisamov R.S., Suleymanov E.I., Farkhullin R.G. *Gidrodinamicheskie issledovaniya skvazhin i metody obrabotki rezultatov izmereniy* [Hydrodynamic studies of wells and methods of processing the results of measurements]. Moscow, VNIIOENG Publ., 2000. 228 p.
- Ozkan E., Brown M., Raghavan R. Comparison of fractured horizontal-well performance in conventional and unconventional reservoirs. *Society of Petroleum Engineers*, 2009, no. 121290, pp. 1–16.
- Martynov V.G., Ipatov A.I., Kremenetskiy M.I., Gulyaev D.N., Krichevskiy V.M., Kokurina V.V., Melnikov S.I. Permanent reservoir monitoring by logging gages at the stage of tight oil recovery. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2014, no. 1, pp. 106–109. In Rus.
- Horne R.N., Temeng K.O. Relative productivities and pressure transient modeling of horizontal wells with multiple fractures. *Society of Petroleum Engineers*, 1995, no. 29891, pp. 563–574.
- Kremenetskiy M.I., Kokurina V., Morozovskiy N. PI Evaluation by Well Tests in Case of Low Permeability Formations Exposed by Complex Geometry Fracs. *Society of Petroleum Engineers*, 2017, no. 187766-RU, pp. 1–19. In Rus.
- Kuchuk F.J., Onur M., Hollaender F. *Pressure transient formation and well testing: Convolution, Deconvolution and Nonline Estimation*. Amsterdam, Elsevier, Developments in Petroleum Science, 2010. Vol. 57, 389 p.
- Brown M., Ozkan E., Raghavan R. Practical solutions for pressure-transient responses of fractured horizontal wells in unconventional shale reservoirs. *Society of Petroleum Engineers*, 2011, no. 125043, pp. 663–676.
- Raghavan R., Chen C., Bijan A. An analysis of horizontal wells intercepted by multiple fractures. *Society of Petroleum Engineers*, 1997, no. 27652, pp. 235–245.
- Sergeev V.L., Dong Van Hoang. Adaptive interpretation of pressure transient tests of horizontal wells with pseudoradial flow identification. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 10, pp. 67–73. In Rus.
- Zerzar A., Tiab D., Bettam Y. Interpretation of multiple hydraulically fractured horizontal wells. *Society of Petroleum Engineers*, 2004, no. 88707, pp. 1–13.
- Biryukov D., Kuchuk F.J. Pressure transient behavior of horizontal wells intersecting multiple hydraulic fractures in naturally fractured reservoirs. *Transport in Porous Media*, 2015, no. 110, pp. 369–408.
- Kuchuk F.J., Habashy T. Pressure behavior of horizontal wells with multiple fractures. *Society of Petroleum Engineers*, 1994, no. 27971, pp. 1–11.
- Geilikman M., Wong S. Hydraulic fractures interference in horizontal wells: Compact and diffuse patterns of fracture growth. *Society of Petroleum Engineers*, 2013, no. 167161-MS, pp. 1–13.
- Larsen L., Hegre T. Pressure transient analysis of multifractured horizontal wells. *Society of Petroleum Engineers*, 1994, no. 28389, pp. 265–276.
- Sergeev V.L., Vu Q.D. Optimization of adaptive algorithms for identification and interpretation of hydrodynamics research considering wellbore storage. *Doklady TUSUR*, 2016, March, no. 1 (39), pp. 98–102. In Rus.

18. Sergeev V.L., Dong Van Hoang. Adaptive identification and interpretation of pressure transient tests of horizontal wells: Challenges and perspectives. *Proc. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2016, vol. 43, no. 1, pp. 1–6.
19. Sergeev V.L. *Integrirovannye sistemy identifikatsii* [Integrated identification system]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. house, 2011. 198 p.
20. Panteleev A.V., Letova T.A. *Metody optimizatsii v primerakh i zadachakh* [Optimization methods in examples and tasks]. St.-Petersburg, Lan Publ., 2015. 512 p.

Received: 27 December 2018.

Information about the authors

Viktor L. Sergeev, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Dong Van Hoang, ostgraduate, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 504.05; 550.42

РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОПАСНОСТЬ ДЛЯ НАСЕЛЕНИЯ В РАЙОНАХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВЫСОКОРАДИОАКТИВНЫХ ГРАНИТОВ

Злобина Анастасия Николаевна^{1,2},
anastasiyazl@mail.ru

Рихванов Леонид Петрович¹,
rikhvanov@tpu.ru

Барановская Наталья Владимировна¹,
nata@tpu.ru

Фархутдинов Исхак Мансурович²,
iskhakgeo@gmail.com

Ванг Нанпинг³,
1996010992@cugb.edu.cn

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634030, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Башкирский государственный университет,
Россия, 450074, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

³ Китайский геологический университет,
Китай, 100083, г. Пекин, пр. Хайянь, 29.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью объяснения высокой заболеваемости населения в районах распространения радиоактивных пород и почв. Исследование выполнено в рамках нового научного направления – медицинской геологии.

Целью работы является изучение масштабов радоновыделений в районах выхода на поверхность высокорadioактивных гранитов, оценка их радиоэкологической опасности и медико-биологических последствий.

Объекты: геохимический и минералогический состав образцов гранитов, кор выветривания и почв, масштабы радоновыделений и частота заболеваемости в различных областях мира (г. Чжухай в китайской провинции Гуандун; г. Эшасьер во французском регионе Овернь) и Сибирского региона (г. Белокуриха Алтайского края; пгт. Колывань Новосибирской области).

Методы. В рамках исследования применялся широкий комплекс методов, включающий инструментальный нейтронно-активационный, рентгенофазовый анализы, гамма-спектрометрию, осколочную радиографию, электронную микроскопию, экспрессное измерение объёмной активности радона, расчет потока плотности радона, эквивалентной эффективной дозы и частоты вновь выявленных заболеваний (incidence).

Результаты. Проведено обобщение данных по воздействию ионизирующего излучения на организм человека. По результатам геохимических, минералогических, радиоэкологических и медико-статистических исследований выявлено, что в процессах кор- и почвообразования радионуклиды высвобождаются из структурных решеток акцессорных минералов и сорбируются на глинистых минералах. Данный процесс способствует повышению радоновыделений и радиационного фона. Дано объяснение возможных связей повышенных концентраций радионуклидов в подстилающих породах, почвах и высокой активности газа радона с показателями заболеваемости населения. При сопоставлении первичных показателей онкозаболеваемости у всех групп населения с общероссийскими и мировыми показателями отмечаются превышения уровня во всех исследуемых районах. К территориям «риска» по частоте заболеваемости раком легкого можно отнести Белокуриху в Алтайском крае и Колывань в Новосибирской области; раком носоглотки – провинцию Гуандун; раком кроветворной ткани – Колывань; анемиями – Гуандун; по врожденным порокам развития – Гуандун и Колывань.

Ключевые слова:

Радияция, уран, торий, радон, граниты, почвы, радиоэкологические проблемы, заболеваемость, радиоэкология, медицинская геология, геоэкология, Гуандун, Овернь, Белокуриха, Колывань.

Введение

Радияция – неотъемлемая составляющая окружающей среды человека. Биологические объекты испытывают влияние альфа-, бета- и гамма-радиоактивности, образующейся вследствие произвольного распада естественных (урана (U), тория (Th), радия (Ra), радона (Rn) и др.) и искусственных (цезия (Cs), стронция (Sr), америция (Am), плутония (Pu) и др.) радионуклидов. Воздействие радиации

на здоровье человека зависит от уровня поглощаемой дозы, продолжительности действия ионизирующих лучей на организм в целом и на отдельные его органы, радиочувствительности и радиорезистентности клеток, тканей, органов или всего организма к воздействию излучения.

Ионизирующая радиация – доказанный фактор риска злокачественных опухолей. Риск онкозаболеваний имеет повышенный уровень у людей,

подвергающихся влиянию ионизирующей радиации всех видов [1].

Известно, что в средней годовой дозе облучения от естественных источников в большинстве стран Rn является основным дозообразующим фактором (более 80 %).

Многолетние исследования ООН НКДАР [2–4] показывают четкую зависимость заболеваемости раком легких от повышения концентраций вдыхаемого Rn, особенно для рабочих горно-промышленных предприятий.

Мелкоклеточный рак легких является плохо прогнозируемым гистологическим типом рака легких, наиболее тесно связанным с бытовым Rn. Многолетние исследования выявили развитие такого типа злокачественных новообразований (ЗНО) легкого у разных групп населения (не курящие, женщины, дети и др.) во многих странах [5].

Помимо ЗНО легкого высокие концентрации радионуклидов в окружающей среде провоцируют такие заболевания, как рак носоглотки, рассеянный склероз, саркому кости и др. Радиация обуславливает гипоплазию костного мозга. В основе гипоплазии кроветворной ткани лежит необратимое повреждение и гибель стволовых клеток, вплоть до их полного исчезновения, наблюдающегося при аплазии. Это может привести к развитию гипо- или апластических анемий и ЗНО кроветворной ткани (лейкоз/лейкемия и др.).

Доказана положительная корреляция между активностями Rn в домах и заболеваемостью лейкемией у детей в разных странах [6, 7]. Повышенный уровень данной патологии отмечен в Швеции, Финляндии, Норвегии и др. Известно, что страны Скандинавии характеризуются повышенными дозовыми нагрузками и фоновыми концентрациями Rn как в воздухе, так и в воде [8].

В пределах региона Овернь (Франция) расположены урансодержащие граниты (Де Бовуар). В результате процессов корообразования на этих гранитах формируются почвы и инфильтруются подземные воды, наследующие естественные радиоактивные элементы (ЕРЭ), что приводит к высоким концентрациям Rn (300 Бк/м³). Увеличение смертности от лейкемии установлено в тех регионах Франции, где наблюдается повышенные эманации Rn [9].

В районах распространения пород с высокой концентрацией ЕРЭ также отмечается повышенная заболеваемость и смертность от рака носоглотки. Сопоставление карт распределения смертности от рака носоглотки в Китае за 1973–1975 гг. и распределения содержания U и Th в верхнем слое почв на территории Китая выявило связь смертности от ЗНО носоглотки с повышенным содержанием радионуклидов в почвах [10].

Торону (²²⁰Rn) – продукту распада ²³²Th, как радиоэкологическому фактору уделяется меньше внимания, чем ²²²Rn – дочернему продукту ²³⁸U. Однако ряд ученых относят торон к факторам радиационного риска, особенно в помещениях, постро-

енных из материала, обогащенного ²³²Th [11 и др.].

Медико-биологические проблемы в районах с повышенным радиационным фоном связаны не только с активностями ²²²Rn и ²²⁰Rn, а также с концентрациями U и Th в воде и продуктах питания.

Например, в Южной Африке из-за высоких концентраций U в питьевых водах и мясе сельскохозяйственных животных, в частности в баранине, наблюдается повышенный риск заболеваемости лейкемией, особенно у детей. Причем, большую опасность несет загрязнение питьевых вод, нежели продуктов питания [12].

Th имеет тенденцию к ретикулоэндотелиальному типу распределения в организме и депонированию в легких, лимфоидной ткани, костном мозге и скелете. Данный радионуклид может адсорбироваться на поверхности клеток, вызывая опухоли печени, остеосаркому [13 и др.].

Материалы и методы

Были изучены районы распространения высокорadioактивных гранитов с различной спецификой (урановой, ториевой и уран-ториевой) (рис. 1).

Геологическое описание районов исследования

Район г. Белокуриха, Алтайский край, Россия. Белокурихинский интрузивный комплекс расположен в зоне перехода от Бийско-Барнаульской впадины к Алтае-Саянской складчатой области.

На основании U-Pb метода по цирконам установлено, что возраст белокурихинского комплекса – 233±12 млн лет [14]. Породы Белокурихинского комплекса имеют содержание SiO₂ от 52,77 до 71,85 %, высокую сумму щелочей K₂O+Na₂O (более 8 %). Гранитоиды обогащены легкими редкоземельными радиоактивными элементами (Th – 21 г/т, U – 6 г/т, Th/U – 3,5) и летучими компонентами, такими как F, V.

В пределах Искровско-Белокурихинской U-редкометалльной рудной зоны прогнозируется месторождение вольфрама, также зона характеризуется повышенной радиоактивностью и относится к радоноопасным территориям [14]. В этой полосе локализуются эндогенные проявления U, а также уникальное Белокурихинское месторождение радоновых вод, используемое в бальнеологических целях на курортах г. Белокурихи.

Район г. Новосибирска и пгт. Колывань, Новосибирская область, Россия. Новосибирск и расположенный в 46 км от него пгт. Колывань находятся в юго-восточной окраине Западно-Сибирской равнины, в области сопряжения одноименной плиты с горными сооружениями Алтае-Саянской складчатой области (западной обнаженной части границы Колывань-Томской складчатой зоны), в пределах Обского гранитоидного массива.

Возраст Колыванских гранитов составляет 249,5 ± 0,9 млн лет [15]. В пределах гранитоидного массива выделяются две основные разновидности гранитов: роговообманково-биотитовые, развитые в основном в районе г. Новосибирска, и более свет-

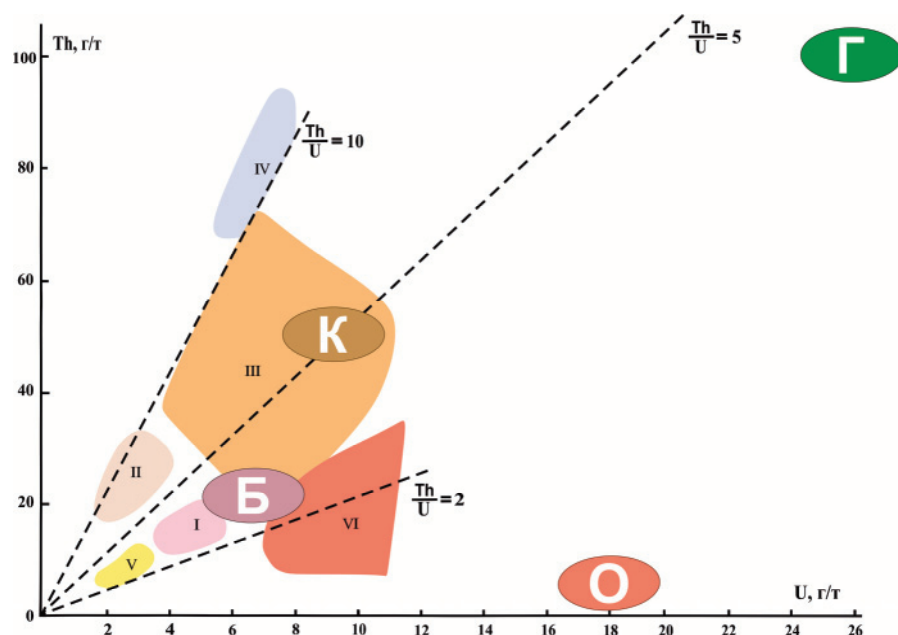


Рис. 1. Главнейшие радиогеохимические типы гранитов и положение на них гранитов исследуемых районов (по Л.В. Комлеву, А.А. Смыслову с дополнениями авторов). Поля геохимических типов гранитов: I – нормальнорадиоактивные, $Th/U=2,5-4,5$; II – повышеннорадиоактивные, $Th/U=6-10$; III – высокорadioактивные редкометалльные, $Th/U>5-10$; IV – высокорadioактивные ториеносные, $Th/U>10$; V – слаборадиоактивные плагиограниты, $Th/U<2-5$; VI – высокорadioактивные ураноносные, $Th/U=1-2$. Средние данные по изученным гранитам: Б – района г. Белокуриха, Алтайский край, Россия; К – района пгт. Колывань, Новосибирская область, Россия; Г – района г. Чжухай, провинция Гуандун, Китай; О – района г. Эшасьер, регион Овернь, Франция

Fig. 1. The main radiogeochemical types of granites and the position of the studied granites (according to L.V. Komlev, A.A. Smyslov with additions of the authors). Fields of geochemical types of granites: I – normal radioactive, $Th/U=2,5-4,5$; II – elevated radioactive, $Th/U=6-10$; III – highly radioactive rare metal, $Th/U>5-10$; IV – highly radioactive thoriogenic, $Th/U>10$; V – weakly radioactive plagiogranites, $Th/U<2-5$; VI – highly radioactive uranium-bearing, $Th/U=1-2$. Average data on the studied granites: Б – Belokurikha, Altai Krai, Russia; К – Kolyvan, Novosibirsk region, Russia; Г – Zhuhai, Guangdong province, China; О – Easier, Auvergne, France

лые разности – биотитовые, а местами двуслюдистые граниты, наиболее характерные для Колыванского участка. В гранитах известны многочисленные проявления и рудопоявления U и Th, обычно приуроченные к приконтактовым частям интрузий, к зонам грейзенизации, гидротермальных изменений, брекчирования, корам выветривания [16].

В составе образований нижнего структурного этажа на рассматриваемой площади достаточно широко распространены граниты, «подстилающие» более 50 % основной территории города Новосибирска и пгт. Колывань. Эти граниты характеризуются повышенными концентрациями естественных радионуклидов ($Th - 47$ г/т, $U - 9$ г/т, $Th/U - 5,2$). По гранитам развиты площадные и линейные коры выветривания.

Район г. Чжухай, провинция Гуандун, Китай. Провинция Гуандун располагается в пределах западной дуги вокруг Тихоокеанского металлогенического рудного пояса. В пределах территории рудного поля широко проявлен кислый и, в меньшей степени, субщелочной интрузивный магматизм.

Территория города Чжухай и его окрестностей расположена преимущественно на биотитовых, порфировых и монцититовых гранитах юрского возраста. Щелочные граниты имеют высокую кон-

центрацию щелочей Na_2O+K_2O (~8 %), но относительно низкое содержание кремнезема SiO_2 (от 63 до 75 %), также обогащены легкими редкими землями (до 500 г/т) и радиоактивными элементами ($Th - 100$ г/т, $U - 26$ г/т, $Th/U - 3,8$) [17, 18].

В связи с гумидным климатом, обуславливающим интенсивные процессы выветривания пород, по гранитам образуются коры выветривания мощностью до 50 м. В районе г. Чжухай находится несколько редкоземельных месторождений кор выветривания ионно-сорбционного типа [19].

Район г. Эшасьер, регион Овернь, Франция. Северная часть Центрального французского массива (Овернское ядро) состоит из кристаллических сланцев, пронизанных гранитными интрузиями, штоками, в том числе Де Бувар (De Beauvoir) размером 0,2 м², в пределах которого разрабатывается месторождение Эшасьер (Echassiere).

Со среднего карбона до среднего триаса в подвижных поясах доминировали коллизионные обстановки, проходило становление металлоносных массивов гранитоидов. Эти процессы сформировали в массиве штокверки рудных полей Эшасьер. Штокверки состоят из двуслюдяных гранит-порфиров, возраст которых 305–293 млн лет [20].

Содержания породообразующих соединений в позднекаменноугольных литий-фтористых редко-

металлических гранитах Бувуар в %: SiO_2 – 66,6, Al_2O_3 – 17,6, Fe_2O_3 – 0,1, FeO – 0,3, CaO – 0,6, Na_2O – 5,8, K_2O – 3,18, P_2O_5 – 1,4, Li_2O – 1. Граниты отличаются повышенными концентрациями F, Li, Rb, Sn, Ta, W, U [21]. Содержание Th составляет 1,7 г/т, U – 18 г/т, Th/U – 0,1. Смещение Th/U отношения в сторону U обусловлено метаморфическими преобразованиями гранитов Бувуар [22].

Отбор проб. Для геохимических и минералогических исследований на участках развития данных пород был произведен отбор 18 проб по 4 геологическим разрезам. Дальнейшее изучение пород и почв проводилось на базе ИШПР НИ ТПУ с использованием методов электронной микроскопии, осколочной радиографии, инструментального нейтронно-активационного и рентгенофазового анализов.

Непосредственно в полевых условиях в точках отбора проб производился гамма-спектрометрический анализ прибором SatisGeo GS-512 со сцинтилляционным блоком детектирования на основе кристалла йодистого натрия NaI (TI). Также измерялся Rn при помощи прибора радиометра «Альфа-рад» марки PPA-01M-01, предназначенного для экспрессных измерений объёмной активности ^{222}Rn в воздухе. Предел допускаемой основной относительной погрешности в поддиапазоне от 20 до 100 Бк/м³ ± 30 %.

Аналитические методы. Анализ содержания ЕРЭ проводился методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) с использованием исследовательского ядерного реактора НИ ТПУ (аналитики – А.Ф. Судыко, Л.В. Богутская). Данный метод эффективен для определения радиоактивных элементов.

Метод электронной микроскопии производился при помощи электронного микроскопа Hitachi S-3400N.

При методе осколочной радиографии на детекторе фиксировались треки от реакции деления ядер атомов ^{235}U под действием тепловых нейтро-

нов. В качестве детектора использовалась натуральная слюда – флогопит.

Рентгенофазовый анализ проводился для определения минерального состава почв с помощью установки D2 PHASER компании Bruker. Для расшифровки рентгенограмм применялись программный пакет Eva на основе баз данных дифрактометрии PDF2 Международного центра дифракционных данных (ICDD, Denver, USA).

Обработка результатов. Данные по заболеваемости в г. Белокуриха Алтайского края за 2014–2016 гг. были предоставлены центральной городской больницей г. Белокуриха, по заболеваемости в пгт. Колывань Новосибирской области за 2011–2016 гг. – Колыванской центральной районной больницей. Также была использована информация из 17 опубликованных источников по заболеваемости.

Для расчета частоты вновь выявленных заболеваний, собственно заболеваемости (incidence), использовалась методика расчета показателей заболеваемости, при которой число впервые зарегистрированных случаев заболеваний за год делилось на среднегодовую численность населения исследуемого района (города) и умножалось на 100000.

Результаты и обсуждение

Геохимические особенности изученных образцов по данным ИНАА и гамма-спектрометрии представлены в табл. 1. Выявлена различная специфика распределения ЕРЭ по профильным разрезам в исследуемых районах. Наблюдаются неравномерные распределения ЕРЭ по профилю. Значение Th/U также меняется по горизонтам, что может свидетельствовать о различном геохимическом поведении U и Th в условиях смены окислительно-восстановительных реакций.

Исследуемые породы и продукты их выветривания имеют различные уровни накопления Th и U. Максимум содержания Th и U в гранитах на-

Таблица 1. Средние содержания ЕРЭ (г/т) и торий-урановое (Th/U) отношение в гранитоидах, корях выветривания и почвах в исследуемых регионах по данным гамма-спектрометрии и ИНАА

Table 1. Average contents of U, Th (g/t) and Th/U in granitoids, weathering crusts and soils of the studied regions according to gamma-spectrometry and INAA

Район исследования Study area	Образец Sample			Граниты Granites			Выветрелые граниты Weathered granites			Зона дезинтеграции Disintegration zone			Зона дресвы Granitic subsoil			Глина Clay			Почва Soil		
	U	Th	Th/U	U	Th	Th/U	U	Th	Th/U	U	Th	Th/U	U	Th	Th/U	U	Th	Th/U	U	Th	Th/U
Район г. Белокуриха (Алтайский край, Россия) Belokurikha (Altai krai, Russia)	6,4	21,1	3,3	9,7	37	3,8	8	53	6,6	10	30	2,9	11,4	58,8	5,1	8,6	37	4,3			
Район пгт. Колывань (Новосибирская обл., Россия) Kolyvan (Novosibirsk oblast, Russia)	9,6	34	3,5	15,6	73	4,7	8	32	3,9	10	47	4,6	10,6	57,2	5,4	5	15	3			
Район г. Чжухай (пров. Гуандун, КНР) Zhuhai (province Guangdong, China)	26,1	100	3,8	12,4	50,4	4	–	–	–	–	–	–	8,5	53,4	6,2	7	$45,3$	6,5			
Район г. Эшассьер (рег. Овернь, Франция) Echassieres (Auvergne region, France)	18 ²	1,7 ²	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	6,5	4,6	0,7			
Среднее по миру/Global averages	3,9 ¹	18 ¹	4,6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4,3 ¹	14 ¹	3,2	1 ³	5 ³	5			

– нет данных; ¹ – по данным Н.А. Григорьева [23]; ² – по данным М. Суней [22]; ³ – по данным Н.Ж.М. Бовен [24].

– no data; ¹ – according to N.A. Grigoriev [23]; ² – according to M. Cuney [22]; ³ – according to H.J.M. Bowen [24].

блюдается в образцах из провинции Гуандун. Высокие концентрации Th для выветрелых гранитов характерны в районе г. Белокуриха, U – для района пгт. Колывань. Глина в районе г. Белокуриха имеет высокие содержания ЕРЭ относительно других исследуемых районов. Максимум Th в почве наблюдается в провинции Гуандун, U – в районе г. Белокуриха и провинции Гуандун.

По радиогеохимическому типу исследуемые граниты относятся к различным группам: граниты Белокурихинского и Колыванского комплексов – к высокорadioактивным редкометальным, граниты Бувар (г. Эшасьер, Франция) – к высокорadioактивным ураноносным, граниты Чжухая (провинция Гуандун, Китай) – к высокорadioактивным ториевым (рис. 1).

Минералогический состав. Для всех исследуемых гранитов породообразующими минералами являются: кварц, альбит, микроклин, ортоклаз, мусковит и биотит. В колыванских гранитах присутствует флогопит.

В корях выветривания определены вторичные минералы: каолинит, монтмориллонит, иллит, хлорит, вермикулит. Цеолит был идентифицирован в образцах Белокурихинского и Колыванского массивов, гипс и диккит (группа каолинита) – в образцах Колыванского массива, гиббсит и гематит – в образцах из провинции Гуандун.

Минералами-концентраторами ЕРЭ являются акцессорные минералы, представленные в табл. 2. Монацит, циркон встречаются во всех исследуе-

мых гранитах и продуктов их выветривания; церит присутствует в Колыванских образцах; ксенотим, торит, лопарит определены в пробах из Чжухая; граниты и почвы района Эшасьер отличаются присутствием танталита и колумбита.

Перечисленные акцессорные минералы в меньшем количестве наблюдаются в горизонтах кор выветривания и почвах. В процессе выветривания гранитов происходит изменение форм нахождения U и Th. Из форм, входящих в кристаллические решетки минералов, они переходят в неструктурные (сорбированные и др.). Особенно данный процесс характерен для U, так как данный элемент становится более мобильным и сорбируется на глинистых минералах (каолинит, монтмориллонит, вермикулит и др.) [25]. Это подтверждается результатами осколочной радиографии, показывающими равномерное распределение треков, что свидетельствует о сорбции U (рис. 2). Данный процесс способствует повышению активностей Rn – продукта распада U.

Эксперименты П.С. Микляева показали, что глинистые породы представляют собой мощный генератор свободного Rn в геологической среде [26].

Радиоэкологическая характеристика и радиоэкологические риски

Территории с повышенным естественным радиационным фоном следует рассматривать в первую очередь с позиций потенциальной радоновой опасности. Также необходимо учитывать и другие признаки радиоэкологического риска.

Таблица 2. Присутствие акцессорных минералов-концентраторов ЕРЭ в исследуемых образцах

Table 2. Accessory minerals-concentrators of radionuclides in the studied samples

Район исследования Study area	Образец Sample	Граниты Granites	Выветрелые граниты Weathered granites	Зона дезинтеграции Disintegration zone	Зона дресвы Granitic sub- soil	Глина Clay	Почва Soil
Район г. Белокуриха (Алтайский край, Россия) Belokurikha (Altai krai, Russia)		Циркон, Монацит Zircon, Monazite					
Район пгт. Колывань (Новосибирская обл., Россия) Kolyvan (Novosibirsk oblast, Russia)		Циркон, Монацит, Церит Zircon, Monazite, Cerite			Циркон, Церит Zircon, Cerite		
Район г. Чжухай (пров. Гуандун, КНР) Zhuhai (province Guangdong, China)		Циркон Монацит Ксенотим Торит Лопарит (РФА) Zircon Monazite Xenotim Thorite Loparite (XRD)	Циркон Монацит Ксенотим Торит Лопарит (РФА) Zircon Monazite Xenotim Thorite Loparite (XRD)	Циркон Монацит Ксенотим Лопарит (РФА) Zircon Monazite Xenotim Loparite (XRD)	Циркон Монацит Ксенотим Zircon Monazite Xenotim		
Район г. Эшасьер (рег. Овернь, Франция) Echassieres (Auvergne region, France)		Циркон Монацит Танталит (РФА) Колумбит (РФА) Касситерит (РФА) Zircon Monazite Tantalite (XRD) Columbite (XRD) Cassiterite (XRD)	Циркон Монацит Zircon Monazite			Циркон Монацит Танталит (РФА) Колумбит (РФА) Касситерит (РФА) Zircon Monazite Tantalite (XRD) Columbite (XRD) Cassiterite (XRD)	

РФА – по данным рентгенофазового анализа.

XRD – according to X-Ray Phase Analysis.

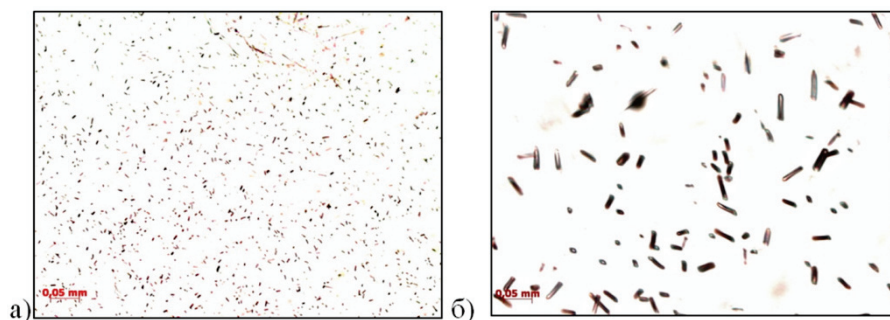


Рис. 2. Распределение U в образце почв г. Чжухай по данным осколочной радиографии. Детектор – слюда: а) увеличение 20X, б) увеличение 90X

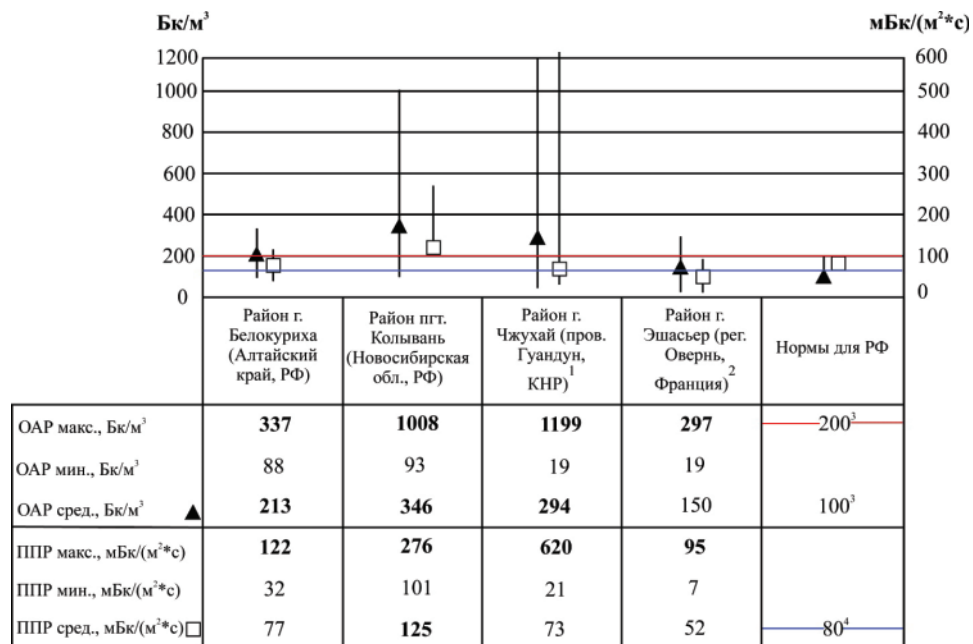
Fig. 2. Uranium distribution pattern in the sample of soil from Guangdong Province based on f-radiography. Detector – mica: a) lens of 20X, b) lens of 90X

В исследуемых районах отмечена напряженная радиоэкологическая обстановка, связанная с геологическими образованиями, сложенными высокорadioактивными гранитами, специализированными на U и Th; зонами интенсивного выветривания гранитов, что способствует увеличению активности Rn; наличием радиоактивных аномалий и рудопроявлений U; бассейнами радоновых вод и использованием радиоактивной воды в быту; интенсивной эксхалацией (плотностью потока) ^{222}Rn с поверхности; областями повышенного эманирования ^{222}Rn (разрывные нарушения, зоны трещиноватости и т. п.); высокой активностью торона (^{220}Rn) за счет распространения ториеносных пород; использованием строительных материалов с

повышенной концентрацией ЕРЭ; значениями МЭД и ЭЭД, превышающими норму НКДАР ООН.

Отметим также, что в процессах выветривания гранитоидов эманации и эксхалации ^{222}Rn в разы усиливаются за счет высвобождения ^{238}U из структурных решеток минералов и перехода его в другие формы нахождения (например, сорбированные).

Данные, полученные нами при помощи прибора радиометра Rn «Альфарад» в сентябре 2017 г. в районах г. Белокуриха и г. Новосибирск, результаты исследований N. Wang в районе г. Чжухай и S. Billon в районе г. Эшасьер, а также расчетные данные плотности потока Rn представлены на рис. 3.



¹ по данным N. Wang [27]; ² по данным S. Billon [28]; ³ нормы радиационной безопасности (НРБ-99) [29]; ⁴ СП 11-102-97 «Инженерно-экологические изыскания для строительства» [30].

¹ according to N. Wang [27]; ² according to S. Billon [28]; ³ Radiation Safety Standards (NRB-99) [29]; ⁴ SP 11-102-97 «Engineering and environmental surveys for construction» [30].

Рис. 3. График данных измерений объемной активности Rn (ОАР) и расчета плотности потока Rn (ППР) в исследуемых районах

Fig. 3. Diagram of RVA measurements and RFD measurements in the studied areas

В целом средние показания для ОАР во всех исследуемых районах превышают допустимый уровень для РФ в $100\text{--}200\text{ Бк/м}^3$, установленный в НРБ-99. Обычно в наружном воздухе ОАР у поверхности земли составляет в среднем $5\text{--}10\text{ Бк/м}^3$.

Средние показатели ППР соответствуют уровню $80\text{ мБк/}(\text{м}^2\cdot\text{с})$ для всех исследуемых районов, кроме пгт. Колывань в Новосибирской области. В некоторых точках наблюдаются аномально высокие показания, достигающие $620\pm 76\text{ мБк/}(\text{м}^2\cdot\text{с})$, в случае района г. Чжухай в Китае.

Высокорadioактивные зоны чаще всего расположены вблизи зон разрывных нарушений. В Белокурихе такие места находятся в районах ул. Алтайской и ул. Эйхе, где ОАР достигает 560 Бк/м^3 [31].

По данным материалов ГТП «Березовгеология» за 1993–1995 гг. (В.Г. Пахомов, Ю.П. Попов и др.) была составлена карта радоноопасных регионов на территории юга Западно-Сибирской плиты (рис. 4). Районы города Белокурихи и пгт. Колывань отнесены к потенциально опасным по ОАР.

В строительных нормах и правилах СП 11–102–97 «Инженерно-экологические изыскания для строительства» указано, что при превышении ППР с поверхности земли – $80\text{ мБк/}(\text{м}^2\cdot\text{с})$ требуется противорадоновая защита [30].

Для всех исследуемых районов, кроме пгт. Колывань в Новосибирской области, средние ППР соответствуют нормам, однако в некоторых точках наблюдаются аномально высокие показания, достигающие $620\pm 76\text{ мБк/}(\text{м}^2\cdot\text{с})$ – г. Чжухай в Китае.

Дополнительным фактором радиационной нагрузки на местное население в г. Чжухай может служить высокая активность торона (^{220}Rn или Tn) – дочернего продукта ^{232}Th . Период полураспада Tn составляет 52 с, поэтому он обычно не представляет радиоэкологической опасности. Однако в южно-китайских провинциях за счет распространения ториеносных пород и почв, а также использования в строительстве глины и щебня, обогащённых ^{232}Th , наблюдается аномальная активность Tn (до 461 кБк/м^3) [27].



Рис. 4. Карта радоноопасных районов на территории юга Западно-Сибирской плиты по данным материалов ГТП «Березовгеология». Масштаб 1:1000000

Fig. 4. Map of radon exposure risk within the territory of the West-Siberian plate, based on the data from state geological enterprise «Berezovgeologiya». Scale 1:1000000

Для оценки состояния радиационной безопасности населения используется показатель радиационного риска. Расчеты выполнены согласно указаниям «Порядок ведения радиационно-гигиенических паспортов организаций и территории» [32].

Установлено, что на всех исследуемых территориях наблюдается опасная радиационная обстановка. Это обусловлено тем, что 1 Бк/м³ Rn при вдыхании создает эквивалентную эффективную дозу (ЭЭД) в 0,05 мЗв/год при регламенте 2,4 мЗв/год и приемлемом уровне 5 мЗв/год от природных источников излучения [33].

Расчеты показали, что в районе г. Белокуриха суммарная (прогнозируемая) доза от всех природных источников облучения составит 10,7±2,1 мЗв/год. Предыдущие исследования показали 8,7±1,5 мЗв/год [31]. В районе Колыванского гранитного карьера значения ЭЭД достигают 17,3±3,3 мЗв/год. По данным В.В. Селегея средний уровень в Новосибирске составляет 5,9 мЗв/год [34]. Высокие значения ЭЭД – 14,7±4 мЗв/год – наблюдаются в районе г. Чжухай (Китай). Исследования Н. Morishima и др. установили средний уровень ЭЭД в южных провинциях Китая – 5,9 мЗв/год [35]. В районе г. Эшасьер во Франции ЭЭД тоже превышает норму и достигает значения 7,5±1,2 мЗв/год.

Анализ статистических параметров заболеваемости в районах распространения радиоактивных гранитоидов

Опасность высоких концентраций ЕРЭ в границах обусловлена их тесной связью с повышением активностей Rn в условиях выветривания пород, а также их влиянием на геохимический состав подземных вод. Помимо влияния канцерогенного Rn на здоровье населения, фактором риска может выступать участие ЕРЭ в трофических цепях порода–вода–почва–растение–животное–человек. Повышение уровня общего радиационного фона может отрицательно сказываться на эпидемиологическом статусе населения.

В районах исследования для анализа показателей здоровья населения были использованы статистические данные по заболеваемости ЗНО легкого, носоглотки, кроветворной ткани (лейкоз), а также анемией и ВПР. Обобщающим показателем уровня заболеваемости населения является число зарегистрированных пациентов с впервые установленным диагнозом на 100 тыс. человек (°/0000).

Доказано, что радиация имеет более высокий уровень воздействия на детей, чем на взрослых [3, 4]. В связи с этим в табл. 3 приведены показатели первичной заболеваемости для различных возрастных групп населения.

При сопоставлении первичных показателей заболеваемости ЗНО у всех групп населения с российскими и мировыми показателями отмечаются превышения уровня заболеваемости во всех исследуемых районах. В целом частота заболеваемости у взрослых (от 18 лет и выше) отличается от пока-

зателей заболеваемости у детей (от 0 до 14 лет) в большую сторону, оба значения превышают стандартизированные уровни по РФ и миру.

Белокуриха, Алтайский край. При сопоставлении первичных показателей заболеваемости ЗНО в г. Белокуриха с общероссийскими и мировыми показателями отмечаются превышения уровня заболеваемости у детей (от 0 до 14 лет) в 2,8 раза. В 2015 г. отмечается высокая детская заболеваемость ЗНО кроветворной ткани – 7 °/0000, что выше среднероссийских показателей в 2 раза. В 2015 г. уровень заболеваемости ЗНО головного мозга у детей от 0 до 14 лет составил 35 °/0000, всероссийский стандарт – 2,1 °/0000 [36].

Согласно докладу «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Алтайском крае в 2016 году», Белокуриха отнесена к территориям «риска» относительно краевых показателей заболеваемости органов дыхания (бронхитом, астмой и др.), крови и кроветворных органов (анемией и др.), инсулинзависимым сахарным диабетом первого типа и первичной инвалидности детей [37].

Снижение качества окружающей среды (загрязнение атмосферного воздуха, питьевых вод и др.) создает опасность неинфекционной заболеваемости. Однако уровень загрязнения атмосферного воздуха в Белокурихе в 2014–2016 гг. приближается к нулевым значениям и соответствует гигиеническим нормам. Качество питьевой воды в Белокурихе соответствует санитарно-эпидемиологическим требованиям [37, 38]. В связи этим можно предположить, что основным фактором риска заболеваемости кроветворных органов, органов дыхания и ЗНО в Белокурихе может служить повышенная ОАР (рис. 3) и МЭД до 40 мкР/ч.

Колывань, Новосибирская область. Первичная заболеваемость ЗНО у детей (от 0 до 14 лет) и взрослых (от 18 лет и старше) в пгт. Колывань Новосибирской области больше в 4 и 1,5 раза показателей по РФ соответственно. Также в Колывани выявлены высокие уровни заболеваемости ЗНО легкого (в 9 раз выше показателя по РФ), кроветворной ткани у всего населения (в 11 раз выше показателя по РФ) и у детей от 0 до 14 лет (в 14 раз выше показателя по РФ). Уровень заболеваемости анемиями и ВПР среди детского населения выше стандартов по РФ в 1,5 раза. В 2015 г. отмечен высокий показатель ЗНО яичка у детей от 0 до 14 лет – 26 °/0000, по РФ этот стандарт не превышает 1 °/000 [36].

Высокие уровни заболеваемости в Колывани могут быть следствием загрязнения атмосферного воздуха в связи с близким расположением карьера по добыче радиоактивного гранита открытым способом, высокими показателями ОАР и ППР (рис. 3) и использованием местного гранита (U – 9,6 г/т, Th – 34 г/т) и щебня в строительных целях, что повышает уровень радиационного фона до 35 мкР/ч.

Гуандун, Китай. По данным Всемирной организации здравоохранения южные провинции Китая являются районами с самым высоким в мире показателем заболеваемости ЗНО носоглотки.

Таблица 3. Сводная таблица показателей заболеваемости ($^{\circ}/_{\text{м}}$) за 2010–2017 гг. в районах повышенного радиоэкологического риска
Table 3. Summary table of incidence ($^{\circ}/_{0000}$) in 2010–2017 in areas with high radiological risk

Показатель заболеваемости на 100 тыс. населения Incidence per 100 thousand population	Белокуриха, Алтайский край, РФ Belokurikha, Altai Krai, Russia	Кольвань, Новосибирская обл., РФ Kolyvan, Novosibirsk oblast, Russia	Провинция Гуандун, Китай Guangdong Province, China	Регион Овернь, Франция Auvergne Region, France	Средний показатель по РФ Average rate for Russia	Мировой стандарт World rate
Первичная заболеваемость ЗНО у всего населения Primary incidence of malignant neoplasms (MN) in the whole population	451	420	250 ⁴	615 ⁷	408 ^{12, 14}	242 ⁵
Первичная заболеваемость ЗНО у детей от 0 до 14 лет Primary incidence of MN in children from 0 to 14 years	36	52	20 ⁴	15 ⁸	13 ¹²	13 ¹²
Первичная заболеваемость ЗНО у взрослого населения от 18 лет Primary incidence of MN in the adult population from 18 years	590	3 334	591 ⁴	–	2400 ^{12, 14}	–
Первичная заболеваемость ЗНО легкого для обоих полов Primary incidence of lung cancer for both sexes	113	352	45 ⁴	63 ⁷	41 ¹²	24 ⁵
Первичная заболеваемость ЗНО носоглотки для обоих полов Primary incidence of nasopharyngeal carcinoma in both sexes	7	5	11 ⁴ –25 ¹⁶	4 ⁷	5 ¹²	1–2 ^{5, 15}
Первичная заболеваемость ЗНО кроветворной ткани у всех возрастных групп Primary incidence of hematopoietic tissue cancer in all groups	20	216	6 ¹⁸	17 ⁹	19 ¹²	14 ⁵
Первичная заболеваемость ЗНО кроветворной ткани у детей от 0 до 14 лет Primary incidence of hematopoietic tissue cancer in children from 0 to 14 years	7	52	3,2 ¹⁹	4,2 ⁸	3,7 ²⁰	3,8 ²⁰
Заболеваемость анемией среди детей от 0 до 14 лет Incidence of anemia in children from 0 to 14 years	1500 ¹	2 686 ³	1030 ⁶	–	≈2267 ¹²	≈3600 ¹¹
Заболеваемость анемией среди взрослого населения от 18 лет Incidence of anemia in adult population from 18 years	566 ¹	446 ³	1107 ⁶	–	≈601 ¹²	≈1250 ¹¹
Показатели врожденных аномалий у детей от 0 до 14 лет Congenital anomalies in children from 0 to 14 years	300 ²	897	374–1129 ¹⁷	–	≈632 ¹⁰	≈600 ¹³

– нет данных; ¹ – Доклад, 2017 г. [37]; ² – Социально-гигиенический паспорт, 2017 г. [38]; ³ – Государственный доклад, 2015 г. [39]; ⁴ – R. Meng et al., 2016 [40]; ⁵ – A. Jemal et al., 2014 [41]; ⁶ – X.M. Xu et al., 2004 [42]; ⁷ – Le cancer en Auvergne, 2015 [43]; ⁸ – F. Isfan et al., 2007 [44]; ⁹ – E. Chatignoux, 2012 [9]; ¹⁰ – Н.С. Демикова и др., 2015 г. [45]; ¹¹ – Worldwide prevalence of anaemia, 2008 [46]; ¹² – Злокачественные новообразования в России, 2018 г. [47]; ¹³ – J.I. Hoffman et al., 2002 [48]; ¹⁴ – G. Salem, 2006 [49]; ¹⁵ – L.L. Tang et al., 2016 [50]; ¹⁶ – C.S. Ho, 2017 [51]; ¹⁷ – Y. Qu et al., 2016 [52]; ¹⁸ – W. Chen et al., 2014 [53]; ¹⁹ – J. Ma et al., 2008 [54]; ²⁰ – E.M. Aksel et al., 2009 г. [36]

– no data; ¹ – Report, 2017 [37]; ² – Socio-hygienic passport, 2017 [38]; ³ – State report, 2015 [39]; ⁴ – R. Meng et al., 2016 [40]; ⁵ – A. Jemal et al., 2014 [41]; ⁶ – X.M. Xu et al., 2004 [42]; ⁷ – Le cancer en Auvergne, 2015 [43]; ⁸ – F. Isfan et al., 2007 [44]; ⁹ – E. Chatignoux, 2012 [9]; ¹⁰ – N.S. Demikova et al., 2015 [45]; ¹¹ – Worldwide prevalence of anaemia, 2008 [46]; ¹² – Malignant neoplasms in Russia, 2018 [47]; ¹³ – J.I. Hoffman et al., 2002 [48]; ¹⁴ – G. Salem, 2006 [49]; ¹⁵ – L.L. Tang et al., 2016 [50]; ¹⁶ – C.S. Ho, 2017 [51]; ¹⁷ – Y. Qu et al., 2016 [52]; ¹⁸ – W. Chen et al., 2014 [53]; ¹⁹ – J. Ma et al., 2008 [54]; ²⁰ – E.M. Aksel et al., 2009 [36]

В провинции Гуандун выявлено 11–25 случаев заболеваний ЗНО носоглотки для обоих полов на 100 тыс. населения [40, 51]. В России этот показатель варьирует от 2 до 7 случаев на 100 тыс. населения, в мире – от 1 до 2 [47, 50]. В свою очередь в провинции Гуандун выявлена повышенная частота ВПР, заболеваемости ЗНО у детей, анемией и ЗНО легкого среди взрослого населения.

В некоторых районах провинции наблюдаются аномально высокие показания ОАР и ППР (рис. 3). В провинции Гуандун широко распространено строительство домов из кирпичей, сделанных из местной радиоактивной глины (U – 8,5 г/т, Th – 53,4 г/т). Дополнительным фактором радиационной нагрузки на местное население в г. Чжухай может служить высокая активность торона (²²⁰Rn или Tn) – дочернего продукта ²³²Th. Период полураспада Tn составляет 52 с, поэтому он обычно не представляет радиоэкологической опасности. Однако в южно-китайских провинциях за счет распространения ториеносных пород и почв, а также

использования в строительстве глины и щебня, обогащённых ²³²Th наблюдается аномальная активность ²²⁰Tn (по данным N. Wang – до 461 кБк/м³).

Овернь, Франция. Показатель ЗНО у всех групп населения во французском регионе Овернь превышает мировой стандарт в 3 раза. Онкозаболевания легкого отличаются повышенным уровнем относительно мировых значений и стандартизированных показателей по Франции [43].

Высокие содержания U (18 г/т) в гранитах и, как следствие, высокие активности Rn (300 Бк/м³) могут выступать опасными радиоэкологическими факторами, влияющими на заболеваемость и смертность населения в регионе Овернь.

Заключение

По результатам геохимических, минералогических, радиоэкологических и медико-статистических исследований в районах залегания высокорadioактивных гранитоидов (Белокуриха, Кольвань, Эшасьер, Чжухай) установлено:

- 1) в процессах коро- и почвообразования ЕРЭ высвобождаются из структурных решеток акцессорных минералов (монацит, циркон, ксенотим и др.) и сорбируются на глинистых минералах (каолинит, монтмориллонит вермикулит и др.);
- 2) данный процесс – одна из причин повышения радоно- и тороновыделений, а также радиационного фона;
- 3) существует связь опасной радиоэкологической обстановки природного и природно-техногенного происхождения с повышенными уровнями врожденных пороков развития, заболеваемости злокачественными новообразованиями у населения;
- 4) отмечается превышение уровня заболеваемости во всех исследуемых районах при сопоставлении первичных показателей заболеваемости ЗНО у всех групп населения с российскими и мировыми показателями (на 100 тыс. населения, ‰). В целом частота заболеваемости у взрослых (от 18 лет и выше) отличается от показателей заболеваемости у детей (от 0 до 14 лет) в большую сторону, оба значения превышают стандарты по РФ и миру;
- 5) к территориям «риска» по частоте заболеваемости ЗНО легкого можно отнести Белокуриху в Алтайском крае (113 ‰) и Колывань в Новосибирской области (352 ‰), ЗНО носоглотки – провинцию Гуандун (11–25 ‰), ЗНО кроветворной ткани – Колывань (все возрастные группы – 216 ‰, дети – 52 ‰), по анемиям – Гуандун (1107 ‰), по ВПР – Гуандун (374–1129 ‰) и Колывань (897 ‰).
- 6) вклад естественной радиоактивности в общий комплекс факторов, влияющих на показатели заболеваемости, установить достаточно сложно. Однако необходимо учитывать воздействие радиационных рисков при оценке некоторых медико-биологических показателей здоровья населения, особенно в районах распространения радиоактивных пород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boyce J.D. Ionizing radiation // *Cancer Epidemiology and Prevention* / Eds. D. Schottenfeld, J.F. Fraumeni. – Oxford: University Press, 2006. – P. 259–293.
2. UNSCEAR: Sources and effects of ionizing radiation. Report to the General Assembly of the United Nations with Scientific Annexes, United Nations sales publication, E.94.IX.2. – New York: United Nations, 1993. – 920 p.
3. UNSCEAR: United National Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. UNSCEAR 2000 Report to General Assembly, Sources and Effects of Ionizing Radiation. – New York: United Nations, 2000. – 897 p.
4. UNSCEAR: United Scientific Committee on the Effects of Atomic radiation. UNSCEAR 2006 Report: Annexe E: Source-to-effects assessment for radon in homes and work places. – New York: United Nations, 2009. – 334 p.
5. Residential radon and small cell lung cancer. A systematic review / A. Rodríguez-Martínez, M. Torres-Durán, J.M. Barros-Dios, A. Ruano-Ravina // *Cancer Letters*. – 2018. – V. 426. – P. 57–62.
6. Henshaw D.L., Allen J.E. Is indoor radon linked to leukaemia in children and adults? A review of the evidence // *Natural Ionizing radiation and health. Proc. from a symposium*. – Otta: AIT Enger A/S, 2002. – P. 110–125.
7. Comparative analyses of studies of childhood leukemia and magnetic fields, radon and gamma radiation / L. Kheifets, J. Swanson, Y. Yuan, C. Kusters, X. Vergara // *Journal of Radiological Protection*. – 2017. – V. 37. – № 2. – P. 459–491.
8. Komperød M., Friberg E.G., Rudjord A.L. Radiation Doses to the Norwegian Population. Summary of radiation doses from planned exposure and the environment. – Østerås: Norwegian Radiation Protection Authority, 2015. – № 13. – 19 p.
9. Chatignoux É., Pépin P. Atlas de la mortalité par cancer en Ile-de-France 2000–2007. – Paris: Observatoire régional de santé d'Ile-de-France, 2012. – 140 p.
10. Bølviken B. Ecological analysis: nasopharyngeal carcinoma and multiple sclerosis versus radioactive elements // *Natural Ionizing Radiation and Health. Proc. from a symposium*. – Oslo, 2001. – P. 126–134.
11. Radiological risk from thoron, a case study: the particularly radon-prone area of Bolsena, and the lesson learned / G. Cinelli, B. Capaccioni, M.A. Hernández-Ceballos, D. Mostacci, A. Perghem, L. Tositti // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2015. – № 116. – P. 381–385.
12. Winde F., Ewald E., Gerhard G. Uranium contaminated drinking water linked to leukaemia – Revisiting a case study from South Africa taking alternative exposure pathways into account // *Science of the Total Environment*. – 2017. – № 574. – P. 400–421.
13. Бахур А.Е. Научно-методические основы радиоэкологической оценки геологической среды: автореф. дис.... д-ра г.-м. наук. – М., 2008. – 45 с.
14. Табакаева Е.М. Петролого-геохимические критерии рудоносности Белокурихинского комплекса Алтая: автореф. дис.... канд. г.-м. наук. – Томск, 2011. – 21 с.
15. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Алтае-Саянская. Лист N-44 – Новосибирск. Объяснительная записка / Г.А. Бабин, А.И. Черных, А.Г. Головина, С.В. Жигалов и др. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2015. – 392 с.
16. Кузьмин А.М., Паршин П.Н. О геолого-структурном положении Обского гранитоидного массива // *Известия Томского политехнического института*. – 1976. – Т. 289. – С. 51–57.
17. Mapping the terrestrial air-absorbed gamma dose rate based on the data of airborne gamma-ray spectrometry in southern cities of China / Shengqing Xiong, Wang Nanping, Zhengguo Fan, Xingming Chu, Qifan Wu, Shaoying Pei, Jianhua Wan, Lihui Zeng // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2012. – № 49:1. – P. 61–70.
18. Chen P. Regional Geology of Guangdong Province. – Beijing: Geological Publishing House, 1988. – 345 p.
19. Li J., Long Y., Lu W. Discussion on the genesis of the ion-adsorption REE deposits in Jiangmen area, Guangdong province // *West-China Exploration Engineering*. – 2005. – № 113. – P. 101–103.
20. Рундквист Д.В. и др. Крупные и суперкрупные месторождения рудных полезных ископаемых: в 3 т. – М.: ИГЕМ РАН, 2006. – Т. 1: Глобальные закономерности размещения. – 390 с.
21. Breiter K., Frýda J., Leichmann J. Phosphorus and rubidium in alkali feldspars: case studies and possible genetic interpretation // *Bulletin of the Czech Geological Survey*. – 2002. – V. 77. – № 2. – P. 93–104.
22. Cuney M., Marignac C., Weisbrod A. The Beauvoir Topaz-Lepidolite Albite Granite (Massif Central, France): the Disseminated Magmatic Sn-Li-Ta-Nb-Be Mineralization // *Economic Geology*. – 1992. – V. 87. – P. 1766–1794.
23. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. – Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 383 с.

24. Bowen H.J.M. Trace elements in biochemistry. – London; New York: Academic Press, 1966. – 248 p.
25. The nature of high soil radioactivity in Chinese province Guangdong / L.P. Rikhvanov, A.N. Zlobina, N. Wang, I.A. Matveenko // *Procedia Chemistry*. – 2014. – V. 10. – P. 460–466.
26. Микляев П.С., Петрова Т.Б. Исследования эманации глинистых пород по радону // *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология*. – 2010. – № 1. – С. 13–22.
27. Wang N., Peng A., Xiao L. The level and distribution of ^{220}Rn concentration in soil-gas in Guangdong province, China // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2012. – V. 152. – № 1–3. – P. 204–209.
28. French population exposure to radon, terrestrial gamma and cosmic rays / S. Billon, S. Morin et al. // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2005. – V. 113. – № 3. – P. 314–320.
29. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99): Гигиенические нормативы СП 2.6.1.758–99. – М.: Минздрав России, 1999. – 116 с.
30. СП 11–102–97 «Инженерно-экологические изыскания для строительства». Госстрой России. – М: ГУП ЦПП, 2001. – 20 с.
31. Азаев Ю.Л. Радиационно-гигиеническая обстановка в предгорьях Алтая и ее оптимизация на курорте Белокуриха: автореф. дис. ... канд. мед. наук. – Кемерово, 1997. – 25 с.
32. Методические указания. Порядок ведения радиационно-гигиенических паспортов организаций и территории, № 239, 66/288. Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 1999. – КонсультантПлюс. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_24508/a6d9529fed281803a61f5cd8f85d684798b85b83/ (дата обращения 17.01.2019).
33. СанПиН 2.6.1.2800–10 «Гигиенические требования по ограничению облучения населения за счет источников ионизирующего излучения», постановление от 24.12.2010. Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2010. Техэксперт. URL: <http://docs.cntd.ru/document/902256355> (дата обращения 20.01.2019).
34. Селегей В.В. Радиоактивное загрязнение г. Новосибирска – прошлое и настоящее: пособие по экологическому образованию населения. – Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова, 1997. – 145 с.
35. Morishima H., Koga T., Tatsumi K. Dose Measurement, its Distribution and Individual External Dose Assessments of Inhabitants in the High Background Radiation Areas in China // *Journal of Radiation Research*. – 2000. – № 41. – P. 9–23.
36. Аксель Е.М., Горбачева И.А. Заболеваемость детей злокачественными новообразованиями и смертность от них в России и странах СНГ в 2007 г. // *Вестник РОНЦ им. Н.Н. Блохина РАМН*. – 2009. – Т. 20. – № 3. Прил. 1. – С. 139–156.
37. Доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Алтайском крае в 2016 году». ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Алтайском крае». – Барнаул: ГудАрт, 2017. – 151 с.
38. Социально-гигиенический паспорт Алтайского края по врожденным порокам развития у детей (плода) (на основе социально-гигиенического паспорта за 1997–2016 гг.). Информационный бюллетень. – Барнаул: РИТТЕР. – 2017. – 129 с.
39. Государственный доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Новосибирской области в 2014 году». – Новосибирск, «Альфа-Порте», 2015. – 226 с.
40. Cancer incidence and mortality in Guangdong province, 2012 / Meng Ruilin, Wei Kuangrong, Xia Liang, Xu Yanjun, Chen Wanqing, Zheng Rongshou, Lin Lifeng // *Chinese Journal of Cancer Research*. – 2016. – V. 28. – № 3. – P. 311–320.
41. The Cancer Atlas. Second ed. / A. Jemal, P. Vineis, F. Bray, L. Torre, D. Forman. – Atlanta, GA: American Cancer Society, 2014. – 136 p.
42. The prevalence and spectrum of a and b thalassaemia in Guangdong Province: implications for the future health burden and population screening / X.M. Xu, Y.Q. Zhou, G.X. Luo, C. Liao, M. Zhou, P.Y. Chen, J.P. Lu, S.Q. Jia, G.F. Xiao, X. Shen, J. Li, H.P. Chen, Y.Y. Xia, Y.X. Wen, Q.H. Mo, W.D. Li, Y.Y. Li, L.W. Zhuo, Z.Q. Wang, Y.J. Chen, C.H. Qin, M. Zhong // *Journal of clinical pathology*. – 2004. – V. 57. – № 5. – P. 517–522.
43. Le cancer en Auvergne / F. Bourdillon, P. Pépin, G. Spaccaferri, E. Vaissière, M. Vincent, N. Vincent // *Bulletin de veille sanitaire*. – 2015. – № 30. – 19 p.
44. Incidence et survie des cancers de l'enfant en Auvergne-Limousin, France, 1986–2003 / F. Isfan, P. Blouin, P. Gembra, C. Piguet, J. Chazal, L. de Lumley, F. Demeocq, J. Kanold // *Bulletin Epidémiologique Hebdomadaire*. – 2007. – № 14. – С. 116–119.
45. Динамика частоты врожденных пороков развития в РФ (по данным федеральной базы мониторинга ВПР за 2006–2012 гг.) / Н.С. Демикова, А.С. Лапина, М.А. Подольная, Б.А. Кобринский // *Российский вестник перинатологии и педиатрии*. – 2015. – № 2. – С. 72–77.
46. Worldwide prevalence of anaemia 1993–2005: WHO global database on anaemia / Eds. B. de Benoist, E. McLean, I. Egli, M. Cogswell. – Geneva: World Health Organization, 2008. – 51 p.
47. Злокачественные новообразования в России в 2016 году (заболеваемость и смертность) / под ред. А.Д. Каприна, В.В. Старинского, Г.В. Петровой. – М.: МНИОИ им. П.А. Герцена – филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» Минздрава России, 2018. – 250 с.
48. Hoffman J.I., Kaplan S. The incidence of congenital heart disease // *Journal of the American College of Cardiology*. – 2002. – V. 19. – № 39. – P. 1890–1900.
49. Salem G., Libbey J. Atlas de la sante en France. V. 2. Comportements Et Maladies. – Paris: John Libbey Eurotext, 2006. – 222 p.
50. Tang L.L., Chen W.Q., Xue W.Q. Global trends in incidence and mortality of nasopharyngeal carcinoma // *Cancer Letters*. – 2016. – № 374. – P. 22–30.
51. Ho C.S. Beating «Guangdong cancer»: a review and update on nasopharyngeal cancer // *Hong Kong Medical Journal*. – 2017. – V. 23. – № 5. – P. 497–502.
52. Incidence of Congenital Heart Disease: the 9-Year Experience of the Guangdong Registry of Congenital Heart Disease, China / Y. Qu, X. Liu, J. Zhuang, G. Chen, J. Mai, X. Guo // *PLoS ONE*. – 2016. – V. 11. – № 7. – P. 1–12.
53. Cancer incidence and mortality in China, 2014 / W. Chen, K. Sun, R. Zheng, H. Zeng, S. Zhang, C. Xia, Z. Yang, H. Li, X. Zou, J. He // *Chinese Journal of Cancer Research*. – 2018. – V. 30. – № 1. – P. 1–12.
54. Ma J., Lei Y., Ye T. Study on the ecological association between natural radioactivity and childhood leukemia in Guangdong province // *China Journal Epidemiology*. – 2008. – V. 29. – № 4. – P. 343–345. In Chinese.

Поступила 04.02.2019 г.

Информация об авторах

Злобина А.Н., аспирант Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета; ассистент кафедры геологии и полезных ископаемых Башкирского государственного университета.

Рихванов Л.П., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Барановская Н.В., доктор биологических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Фархутдинов И.М., кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры геологии и полезных ископаемых Башкирского государственного университета.

Ванг Ханпинг, доктор наук в области геофизики, профессор школы геофизики и информационных технологий Китайского геологического университета.

UDC 504.05; 550.42

RADIOECOLOGICAL HAZARD FOR THE POPULATION LIVING IN THE REGIONS WITH HIGH RADIOACTIVE GRANITES

Anastasiya N. Zlobina^{1,2},
anastasiyazl@mail.ru

Leonid P. Rikhvanov¹,
rikhvanov@tpu.ru

Natalia V. Baranovskaya¹,
nata@tpu.ru

Iskhak M. Farkhutdinov²,
iskhakgeo@gmail.com

Nanping Wang³,
1996010992@cugb.edu.cn

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

² Bashkir State University,
32, Zaki Validi Street, Ufa, 450074, Russia.

³ China University of Geosciences,
29, Xueyuan Road, Beijing, 100083 China.

The relevance of the research is caused by the need to explain the high morbidity in the areas of radioactive rocks and soils. The study was carried out in the framework of a new scientific field – Medical Geology.

The main aim is to define the volume of radon emission in the area of high-radioactive granite outcrops and evaluate their radiological hazard and medical-biological consequences.

Objects: geochemical and mineralogical composition of granite, weathering crusts and soils, the volume of radon emission and incidence in various regions of the world (Zhuhai city in Guangdong Province, China; the town of Échassières in Auvergne region, France; the town of Belokurikha in Altai Krai, Russia; and urban-type settlement Kolyvan, Novosibirsk Oblast, Russia).

Methods: a wide range of methods including instrumental neutron activation, x-ray phase analysis, gamma spectrometry, fragmentation radiography, electron microscopy, express measurement of radon volume activity, calculation of radon density flux, equivalent effective dose and the frequency of newly detected diseases (incidence) were used in the research.

Results. The current article provides the summarized data on the effects of ionizing radiation on the human body. According to the results of geochemical, mineralogical, radioecological and medical-statistical studies the authors have revealed that the radionuclides are released from the structural lattices of accessory minerals and sorbed on clay minerals at soil formation. This process contributes to the increase of radon emission and background radiation. The high activity of radon (Rn) and the elevated concentrations of radioactive elements in the underlying rocks and soils lead to the increase in disease rates including some types of cancer, anemias, and congenital defects. The territories of «risk» in the incidence of lung cancer include Belokurikha in the Altai Krai and Kolyvan in the Novosibirsk Oblast; nasopharyngeal cancer – Guangdong province; hematopoietic tissue cancer – Kolyvan; anemia – Guangdong; congenital malformations – Kolyvan.

Key words:

Radiation, uranium, thorium, radon, granites, soils, radioecological problems, morbidity, incidence, Radioecology, Medical Geology, Geoecology, Guangdong, Auvergne, Belokurikha, Kolyvan.

REFERENCES

1. Boyce J.D. *Ionizing radiation. Cancer Epidemiology and Prevention*. Eds D. Schottenfeld, J.F. Fraumeni. Oxford, University Press, 2006. pp. 259–293.
2. UNSCEAR: *Sources and effects of ionizing radiation. Report to the General Assembly of the United Nations with Scientific Annexes*. New York, United Nations, 1993. 920 p.
3. UNSCEAR: *United National Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. UNSCEAR 2000. Report to General Assembly, with Scientific Annexes, Sources and Effects of Ionizing Radiation*. New York, United Nations, 2000. 897 p.
4. UNSCEAR: *United Scientific Committee on the Effects of Atomic radiation. UNSCEAR2006 Report: Annexe E: Source-to-effects assessment for radon in homes and work places*. New York, United Nations, 2009. 334 p.
5. Rodríguez-Martínez A., Torres-Durán M., Barros-Dios J.M., Ruano-Ravina A. Residential radon and small cell lung cancer. A systematic review. *Cancer Letters*, 2018, vol. 426, pp. 57–62.
6. Henshaw D.L., Allen J.E. Is indoor radon linked to leukaemia in children and adults? A review of the evidence. *Natural Ionizing radiation and health. Proc. from a symposium*. Otta, 2002. AIT Enger A/S. pp. 110–125.
7. Kheifets L., Swanson J., Yuan Y., Kusters C., Vergara X. Comparative analyses of studies of childhood leukemia and magnetic fields, radon and gamma radiation. *Journal of Radiological Protection*, 2017, vol. 37, no. 2, pp. 459–491.

8. Komperød M., Friberg E.G., Rudjord A.L. *Radiation Doses to the Norwegian Population. Summary of radiation doses from planned exposure and the environment*. Østerås, Norwegian Radiation Protection Authority, 2015. No. 13, 19 p.
9. Chatignoux É., Pépin P. *Atlas de la mortalité par cancer en Ile-de-France 2000–2007* [Atlas of mortality from cancer on Ile-de-France in 2000–2007]. Paris, Observatoire régional de santé d'Ile-de-France, 2012. 140 p. In Fr.
10. Bølviken B. Ecological analysis: nasopharyngeal carcinoma and multiple sclerosis versus radioactive elements. Natural Ionizing Radiation and Health. *Proc. from a symposium*. Oslo, 2001. pp. 126–134.
11. Cinelli G., Capaccioni B., Hernández-Ceballos M.A., Mostacci D., Perghem A., Tositti L. Radiological risk from thoron, a case study: the particularly radon-prone area of Bolsena, and the lesson learned. *Radiation Physics and Chemistry*, 2015, no. 116, pp. 381–385.
12. Winde F., Ewald E., Gerhard G. Uranium contaminated drinking water linked to leukaemia – Revisiting a case study from South Africa taking alternative exposure pathways into account. *Science of the Total Environment*, 2017, no. 574, pp. 400–421.
13. Bahur A.E. *Nauchno-metodicheskie osnovy radioekologicheskoy otsenki geologicheskoy sredy*. Avtoreferat Dis. Dokt. nauk [Scientific-methodical bases of the radio-ecological assessment of the geological environment. Dr. Diss. Abstract]. Moscow, 2008. 45 p.
14. Tabakaeva E.M. *Petrologo-geokhimicheskie kriterii rudonosnosti Belokurikhinskogo kompleksa Altaya*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Petrological-geochemical criteria of ore content of the Belokurikha complex in Altai. Kand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2011. 21 p.
15. Babin G.A., Chernykh A.I., Golovina A.G., Zhigalov S.V. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiyskoy Federatsii. Masshtab 1:1000000 (tret'ye pokoleniye). Seriya Altay-Sayan-skaya. List N-44 – Novosibirsk. Obyasnitelnaya zapiska* [The State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1:1000000. Altai-Sayan Series. Sheet no. 44 – Novosibirsk. Explanatory note]. St-Petersburg, Kartograficheskaya fabrika VSEGEI Publ., 2015. 392 p.
16. Kuzmin A.M., Parshin P.N. O geologo-strukturnom polozhenii Obskogo granitoidnogo massiva [About the geological and structural position of the Ob granitoid massif]. *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo instituta*, 1976, vol. 289, pp. 51–57.
17. Shengqing Xiong, Wang Nanping, Zhengguo Fan, Xingming Chu, Qifan Wu, Shaoying Pei, Jianhua Wan, Lihui Zeng. Mapping the terrestrial air-absorbed gamma dose rate based on the data of airborne gamma-ray spectrometry in southern cities of China. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2012, vol. 49, no. 1, pp. 61–70.
18. Chen P. *Regional Geology of Guangdong Province*. Beijing, Geological Publishing House, 1988. 245 p.
19. Li J., Long Y., Lu W. Discussion on the genesis of the ion-adsorption REE deposits in Jiangmen area, Guangdong province. *West China Exploration Engineering*, 2005, no. 113, pp. 101–103.
20. Rundkvist D.V. *Krupnye i superkrupnye mestorozhdeniya rudnykh poleznykh iskopaemykh* [Large and super-large deposits of ore minerals]. T. 1. Globalnye zakonomernosti razmeshcheniya [Vol. 1. Global laws of arrangement]. Moscow, IGM RAN Publ., 2006. P. 390.
21. Breiter K., Frýda J., Leichmann J. Phosphorus and rubidium in alkali feldspars: case studies and possible genetic interpretation. *Bulletin of the Czech Geological Survey*, 2002, vol. 77, no. 2, pp. 93–104.
22. Cuney M., Marignac C., Weisbrod A. The Beauvoir Topaz-Lepidolite Albite Granite (Massif Central, France): the Disseminated Magmatic Sn-Li-Ta-Nb-Be Mineralization. *Economic Geology*, 1992, vol. 87, pp. 1766–1794.
23. Grigorev N.A. *Raspredelenie khimicheskikh elementov v verkhney chasti kontinentalnoy kory* [Distribution of chemical elements in the upper continental crust]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2009. 383 p.
24. Bowen H.J.M. *Trace elements in biochemistry*. London; New York, Academic Press, 1966. 248 p.
25. Rikhvanov L.P., Zlobina A.N., Wang N., Matveenko I.A. The nature of high soil radioactivity in Chinese province Guangdong. *Procedia Chemistry*, 2014, vol. 10, pp. 460–466.
26. Miklyaev P.S., Petrova T.B. Issledovaniya emanirovaniya glinistykh porod po radonu [Studies of radon emanation in clay rocks]. *Geoekologiya. Inzhenernaya geologiya. Gidrogeologiya. Geokriologiya*, 2010, no. 1, pp. 13–22.
27. Wang N., Peng A., Xiao L. The level and distribution of ²²⁰Rn concentration in soil-gas in Guangdong province, China. *Radiation Protection Dosimetry*, 2012, vol. 152, no. 1–3, pp. 204–209.
28. Billon S., Morin S. French population exposure to radon, terrestrial gamma and cosmic rays. *Radiation Protection Dosimetry*, 2005, vol. 113, no. 3, pp. 314–320.
29. *Normy radiatsionnoy bezopasnosti (NRB-99). Gigienicheskie normativy SP 2.6.1.758–99* [Radiation safety standards (NRB-99). Hygienic norms]. Moscow, Minzdrav Rossii Publ., 1999. 116 p.
30. *SP 11–102–97. Inzhenerno-ekologicheskije izyskaniya dlya stroitelstva* [Engineering and environmental surveys for construction]. Gosstroy Rossii. Moscow, GUP CPP, 2001. 20 p.
31. Azaev Yu.L. *Radiatsionno-gigienicheskaya obstanovka v predgoryakh Altaya i ee optimizatsiya na kurorte Belokurikha*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Radiation and hygienic situation in the Altai foothills and its optimization in Belokurikha resort. Cand. Diss. Abstract]. Kemerovo, 1997. 25 p.
32. *Metodicheskie ukazaniya. Poryadok vedeniya radiatsionno-gigienicheskikh pasportov organizatsii i territorii № 239, 66/288* [The order of radiation-hygiene passports of organizations and territories no. 239, 66/288]. Gosudarstvennyy komitet Rossiyskoy Federatsii po okhrane okruzhayushchey sredy, 1999. KonsultantPlyus. Available at: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_24508/a6d9529fed281803a61f5cdeb85d684798b85b83/ (accessed 17 January 2019).
33. *SanPiN 2.6.1.2800–10 Gigienicheskie trebovaniya po ogranicheniyu oblucheniya naseleniya za schet istochnikov ioniziruyushchego izlucheniya* [Hygienic requirements to limit public exposure from ionizing radiation sources]. Federalnaya sluzhba po nadzoru v sfere zashchity prav potrebitel'ev i blagopoluchiya cheloveka, 2010. Tekhekspert. Available at: <http://docs.cntd.ru/document/902256355> (accessed 20 January 2019).
34. Selegey V.V. *Radioaktivnoe zagryaznenie g. Novosibirsk – proshloe i nastoyashchee: posobie po ekologicheskomu obrazovaniyu naseleniya* [Radioactive contamination of Novosibirsk – past and present: manual on environmental education of the population]. Novosibirsk, Institut kataliza im. G.K. Boreskova, 1997. 145 p.
35. Morishima H., Koga T., Tatsumi K. Dose Measurement, Its Distribution and Individual External Dose Assessments of Inhabitants in the High Background Radiation Areas in China. *Journal of Radiation Research*, 2000, no. 41, pp. 9–23.
36. Aksel Ye.M., Gorbacheva I.A. Morbidity and mortality of children with malignant neoplasms in Russia and CIS countries in 2007. *Bulletin of the RNTS named after N.N. Blokhin RAMS*, 2009, vol. 20, no 3, pp. 139–156.
37. Doklad. *O sostoyanii sanitarno-epidemiologicheskogo blagopoluchiya naseleniya v Altayskom krae v 2016 godu* [On the state of sanitary and epidemiological welfare of the population in the Altai region in 2016]. FBUZ Centr gigeny i epidemiologii v Altayskom krae. Barnaul, GoodArt, 2017. 151 p.
38. *Sotsialno-gigienichesky pasport Altayskogo kraja po vrozhdennym porokam razvitiya u detey (ploda) (na osnove sotsialno-gi-*

- enicheskogo pasporta za 1997–2016 gg.) [Socio-hygienic passport of the Altai territory on congenital malformations of the children (fetus) (based on social-hygienic passport for 1997–2016)]. Barnaul, RITTER Publ., 2017. 129 p.
39. Gosudarstvenny doklad. O sostoyanii sanitarno-epidemiologicheskogo blagopoluchiya naseleniya v Novosibirskoy oblasti v 2014 godu [On the state of sanitary and epidemiological welfare of Novosibirsk region population in 2014]. Novosibirsk, Alfa-Porte Publ., 2015. 226 p.
 40. Meng Ruilin, Wei Kuangrong, Xia Liang, Xu Yanjun, Chen Wanqing, Zheng Rongshou, Lin Lifeng. Cancer incidence and mortality in Guangdong province, 2012. *Chinese Journal of Cancer Research*, 2016, vol. 28, no. 3, pp. 311–320.
 41. Jemal A., Vineis P., Bray F., Torre L., Forman D. *The Cancer Atlas*. Second ed. Atlanta, GA, American Cancer Society, 2014. 136 p.
 42. Xu X.M., Zhou Y.Q., Luo G.X., Liao C., Zhou M., Chen P.Y., Lu J.P., Jia S.Q., Xiao G.F., Shen X., Li J., Chen H.P., Xia Y.Y., Wen Y.X., Mo Q.H., Li W.D., Li Y.Y., Zhuo L.W., Wang Z.Q., Chen Y.J., Qin C.H., Zhong M. The prevalence and spectrum of a and b thalassaemia in Guangdong Province: implications for the future health burden and population screening. *Journal of clinical pathology*, 2004, vol. 57, no. 5, pp. 517–522.
 43. Bourdillon F., Pépin P., Spaccaferri G., Vaissière E., Vincent M., Vincent N. Le cancer en Auvergne [Cancer in Auvergne]. *Bulletin de veille sanitaire*, 2015, no. 30, 19 p. In Fr.
 44. Isfan F., Blouin P., Gembara P., Piguet C., Chazal J., De Lumley L., Demeocq F., Kanold J. Incidence et survie des cancers de l'enfant en Auvergne-Limousin, France, 1986–2003. *Bulletin Epidémiologique Hebdomadaire*, 2007, no. 14, pp. 116–119.
 45. Demikova N.S., Lapina A.S., Podolnaya M.A., Kobrinskiy B.A. Trends in the incidence of congenital malformations in the Russian Federation (according to the 2006–2012 Congenital Malformations Monitoring Base data). *Rossiyskiy vestnik perinatologii i pediatrii*, 2015, no. 2, pp. 72–77. In Rus.
 46. *Worldwide prevalence of anaemia 1993–2005: WHO global database on anaemia*. Eds. B. de Benoist, E. McLean, I. Egli, M. Cogswell. Geneva, World Health Organization, 2008. 51 p.
 47. *Zlokachestvennyye novoobrazovaniya v Rossii v 2016 godu (zabolevaemost i smertnost)* [Cancer in Russia in 2016 (morbidity and mortality)]. Eds. A.D. Kaprin, V.V. Starinsky, G.V. Petrova. Moscow, P.A. Gertsen MNIIOI – branch of FGBU NMIC of Radiology of Ministry of Health of the Russian Federation, 2018. 250 p.
 48. Hoffman J.I., Kaplan S. The incidence of congenital heart disease. *Journal of the American College of Cardiology*, 2002, vol. 19, no. 39, pp. 1890–1900.
 49. Salem G., Libbey J. *Atlas de la sante en France. Vol. 2. Comportements Et Maladies* [Atlas of health in France]. Paris, John Libbey Eurotext, 2006. 220 p. In Fr.
 50. Tang L.L., Chen W.Q., Xue W.Q. Global trends in incidence and mortality of nasopharyngeal carcinoma. *Cancer Letters*, 2016, no. 374, pp. 22–30.
 51. Ho C.S. Beating «Guangdong cancer»: a review and update on nasopharyngeal cancer. *Hong Kong Medical Journal*, 2017, vol. 23, no. 5, pp. 497–502.
 52. Qu Y., Liu X., Zhuang J., Chen G., Mai J., Guo X. Incidence of Congenital Heart Disease: the 9-Year Experience of the Guangdong Registry of Congenital Heart Disease, China. *PLoS ONE*, 2016, vol. 11, no. 7, pp. 1–12.
 53. Chen W., Sun K., Zheng R., Zeng H., Zhang S., Xia C., Yang Z., Li H., Zou X., He J. Cancer incidence and mortality in China, 2014. *Chinese Journal of Cancer Research*, 2018, vol. 30, no. 1, pp. 1–12.
 54. Ma J., Lei Y., Ye T. Study on the ecological association between natural radioactivity and childhood leukemia in Guangdong province. *China Journal Epidemiology*, 2008, vol. 29, no. 4, pp. 343–345. In Chinese.

Received: 4 February 2019.

Information about the authors

Anastasiya N. Zlobina, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University; assistant, Bashkir State University.

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

Natalia V. Baranovskaya, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Iskhak M. Farkhutdinov, Cand. Sc., head of department, Bashkir State University.

Nanping Wang, Dr. Sc., professor, China University of Geosciences.

УДК 330.133:339.146:66

ЦЕНОВЫЙ ФАКТОР ПРИ ИМПОРТЕ ДЕФИЦИТНЫХ ВИДОВ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Боярко Григорий Юрьевич¹,
gub@tpu.ru

Хатьков Виталий Юрьевич^{2,1},
vitaliy@payler.com

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 635050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² ПАО «Газпром»,
Россия, 196143, г. Санкт-Петербург, пл. Победы, 2

Актуальность работы обусловлена необходимостью изучения влияния фактора цены на товарные потоки российских импорто-зависимых минеральных продуктов.

Цель работы: изучение изменений мировых цен на импортозависимые минеральные продукты; определение видов импортозависимого минерального сырья, объемы и доли импорта которых зависят от ценового фактора.

Методы: статистический, графический, логический.

Результаты. За период 1996–2016 гг. выросли мировые цены на следующие импортозависимые минеральные продукты: цинковый концентрат, барит, графит, олово рафинированное, хлорид натрия (каменная соль), бентонит, сода, цирконовый концентрат, глинозем, плавиковый шпат, хромовый концентрат, полевой шпат, диоксид титана (титановый пигмент), бокситы, каолин и огнеупорные глины. Мировые цены снизились на рутиловый концентрат и борную кислоту. Выгодность импортных поставок товарных минеральных продуктов с ценами ниже мировых очевидна, но только при условии стабильности их поставок. Но при этом вероятно быстрое прекращение импортных поставок. Определенную тревогу вызывает группа полной импортозависимости с ценами ниже мировых – марганцевые руды, марганец металлический, плавиковый шпат и феррониобий, поставки которых могут быть прекращены по неэкономическим (политическим) причинам. Необходимо создание национальных добывающих производств, хотя бы частично закрывающих дефицит этих товаров. Ценовой фактор действует, стимулируя при высоких мировых ценах снижение объемов импорта бокситов, бентонита, соды и молибденового концентрата и увеличение импортозависимости при снижении мировых цен для цинкового концентрата и полевого шпата. Выделяется группа товарных видов минерального сырья с импортными ценами на уровне мировых, изменения объемов импорта которых регулируется неценовыми факторами – олово рафинированное, ферровольфрам, бура, силикомарганец, ферромарганец, графит и ферромolibден. В критическую группу с преобладанием неценовых факторов входят также импортозависимые продукты: вольфрамовый концентрат, борная кислота, хлорид натрия (каменная соль), хромовый концентрат, феррохром, диоксид титана (титановый пигмент).

Ключевые слова:

Минеральное сырье, импорт, национальное потребление, ценовой фактор, импортозамещение.

Введение

Влияние уровня цены на объемы производства являются следствием классического закона спроса и предложения. Особенно они актуальны для тех товаров, востребованность которых высока, а возможности производства ограничены, как например невозпроизводимые природные минеральные товарные продукты [1–7].

В результате образования на постсоветском пространстве новых стран СНГ произошло разрушение экономических связей самодостаточного минерально-сырьевого комплекса и потребляющих отраслей промышленности СССР. Переориентация национальных экономических интересов привела к изменению рынков минерального сырья, в первую очередь для обеспечения собственных нужд, а также к появлению новых направлений поставок сырья в сторону более платежеспособных потребителей дальнего зарубежья [8]. Если в советские времена имелся хронический дефицит только одного вида минерального сырья – высококачественных бокситов, то после перехода в рыночную экономику предприятия Российской Федерации вынуждены импортировать значительные

объемы многих стратегических видов минеральных продуктов – алюминиевое и марганцевое сырье, хромовые руды, титановые и цирконовый концентраты, феррониобий, плавиковый шпат и другие [9].

Ценовой фактор иногда играет определяющую роль в формировании товарных потоков дефицитного минерального сырья. Так, например, в 1999 г. потребителем ниобия металлургическим холдингом ОАО «Северсталь» было создано дочернее предприятие ОАО «Стальмаг» по добыче пироксеновых концентратов на Татарском месторождении в Красноярском крае [10]. В 2000 г. на этом месторождении была пущена обогащательная фабрика мощностью до 90 тыс. т руды в год, достаточных для производства до 1 тыс. т феррониобия. Но после резкого снижения договорных отпускных цен для российских потребителей на бразильский феррониобий компании СВММ с 6700–10000 до 1100–2000 \$/т добыча на Татарском месторождении стала невыгодной и это производство было законсервировано [11].

Импортная зависимость от минерального сырья не является особенностью только россий-

ского рынка. Ввиду выработки собственных месторождений большинство промышленно развитых стран перешли на импортные поставки сырья. Так, например, Соединенные Штаты Америки были до 70-х гг. XX в. самодостаточными по минеральному сырью и являлись мировыми лидерами экспорта нефти и нефтепродуктов, к настоящему времени импортируют весьма значительные объемы минеральных продуктов, в том числе 47 % потребляемой нефти. 35 минеральных продуктов внесены в список жизненно-важных для США, из них 32 товарных продуктов относятся к импортозависимым [12].

В аналитических работах по внешнеэкономической деятельности России рассматриваются, как правило, только проблемные импортные потоки товаров, при этом ставится вопрос об их импортозамещении [13–17].

Многие минеральные товарные продукты, востребованные на российских производствах, либо не имеют достаточно надежных источников сырья, либо их производство недостаточно для стабильного и полного обеспечения потребностей (марганцевое и алюминиевое сырье, глинозем, плавиковый шпат). В то же время для отдельных минеральных товаров на территории России имеется достаточное количество известных и подготовленных месторождений (титановое и циркониевое сырье, ниобий и др.), но их освоение не ведется ввиду наличия стабильных импортных товарных потоков. И для первой и, особенно, для второй группы основным фактором регулирования, а зачастую и отсутствия альтернативных вариантов, является уровень цен на них.

Факторы ценообразования

Ценообразование для минеральных продуктов, как и для всех товаров, определяется соотношением их спроса и предложения. В первую очередь, базовые цены формируются на основе себестоимости их производства. Группа общераспространенных ископаемых обычно представлена дешевыми товарными продуктами местного спроса, перевозить которые даже на небольшое расстояние уже невыгодно (песок, глина, торф и др.). Цены на минеральные продукты группы преимущественно национального спроса (уголь, природный газ, железные руды и др.) определяются, в первую очередь, по состоянию национального рынка их спроса и предложения. В их цене большую долю составляют транспортные расходы, зависящие от транспортной логистики. Зачастую цены на эти минеральные продукты и тарифы на их транспортировку регулируются со стороны правительства стран, но с другой стороны на них уже оказывают влияние соответствующие цены мирового рынка. И последняя группа ценообразования минеральных продуктов с высокой стоимостью и низкой долей транспортных расходов в их себестоимости – нефть, цветные и драгоценные металлы, алмазы и др. Большая часть объемов товаров этой группы уча-

ствует в мировой торговле и их ценообразование регулируется ситуацией мирового рынка. Эти товары котируются на международных товарных биржах и на их ценообразование оказывают влияние множество внешних факторов. Большинство минеральных продуктов относятся к товарам низкой ценовой эластичности, поэтому краткосрочные всплески изменений цен (роста и падения) возникают в результате случайных факторов: природных и техногенных катаклизмов, экономических и политических кризисов, сезонных изменений спроса, ажиотажных спекуляций и др. В долгосрочном плане на ценообразование минеральных товарных продуктов действует правило Хотеллинга – неизбежного роста цен ввиду исчерпания ресурсов для отрасли в следствии деградации качества остаточных ресурсов, выработки ближайших к потребителям источников сырья и перехода к менее качественным и более удаленным [18]. Но скорости роста для отдельных видов минеральных товарных продуктов неодинакова ввиду различий особенностей их рынков предложения и сбыта. Так, например, ценообразование феррониобия является следствием монополии его предложения Бразилией (свыше 85 % мирового рынка), где разрабатывается уникальное ниобиевое месторождение Араша. Аналогично в 70-е гг. XX в. в Китае сформировалась отрасль добычи редкоземельных элементов из месторождений ионных глин, что привело к закрытию большинства производств товарных РЗЭ во всем мире, и сформировалась абсолютная монополия предложения китайских индивидуальных редкоземельных металлов. На рынки спроса и, соответственно, на цены на минеральное сырье оказывают влияние и картельные объединения производителей (ОПЕК, нефть), переработчиков (Джонсон Матей, металлы платиновой группы), торговцев (Де Бирс, алмазы, Тиффони, драгоценные камни). В значительно меньшей степени меняются цены на недефицитные общераспространенные полезные ископаемые (песок, глина и др.), но и на них действует правило Хотеллинга, приводя к увеличению цены в длительном периоде времени.

Исходные данные

Собраны данные по импортозависимым товарным минеральным продуктам, используемым в России – их объемы производства и потребления (Роснедра [19], Госкомстата РФ [20]), импорта и экспорта (Федеральной таможенной службы РФ [21]). В качестве мирового уровня цен на минеральные товарные продукты используются цены импорта в США (по данным Геологической службы США [22]). Период анализа цен – 1996–2016 гг. В исследуемую группу включены все виды минеральных товаров, для которых максимальное значение годовой доли импорта от потребления хотя бы однажды превысило 25 % от потребления. Эти 30 видов минеральных продуктов приведены в таблице, где рассчитаны ключевые показатели цен и

уровня импортозависимости. Анализ сравнительных данных осуществлялся на построенных графиках-диаграммах изменений мировых цен во времени относительно средних цен, изменений во

времени объемов импорта и импортных цен, изменений во времени доли импорта и импортных цен на импортозависимые минеральные товарные продукты.

Таблица. Показатели ценообразования и объемов импорта импортозависимых минеральных продуктов. Составлено по данным Роснедра, Госкомстата РФ, Федеральной таможенной службы РФ и Геологической службы США [19–22]

Table. Pricing and volumes of import of import-dependent mineral products. Compiled according to Rosnedra, Goskomstat, the Federal customs service of the Russian Federation and the US Geological survey [19–22]

Товарный минеральный продукт Commercial mineral product	Объемы национального производства, тыс. т Volume of domestic production, kt		Средняя мировая цена за 1996–2016 гг., \$США/т World average price for 1996–2016, \$US/t	Отношение цены 1996 г./средняя мировая цена 1996–2016 гг., % отн. Ratio of import prices in 1996/average import price in 1996–2016, %	Отношение цены 2016 г./средняя мировая цена 1996–2016 гг., % отн. Ratio of prices in 2016/average world price in 1996–2016, %	Доля объемов импорта от потребления, 2016 г., % отн. Share of import volumes from consumption, 2016, %	Изменения объемов импорта, % отн. Changes in import volumes, %	Отклонение цены импорта от мировой, среднее за 2012–2016 гг., % отн. Deviation of import price from the world one, average for 2012–2016, %
	1996	2016						
Марганцевый концентрат/Manganese ore	272,9	945,4	145,8	60,8	99,5	100	+4,2	–25,0
Ферромарганец/Ferromanganese	130,2	33,7	914,9	60,2	82	23,5	–44,0	+4,4
Силикомарганец/Silicomanganese	209,6	221,1	836,9	69,5	90,1	50,1	–34,2	–4,1
Марганец металлический/Manganese metal	0	42,9	2084,8	85,0	81,2	100	0	–28,0
Хромовый концентрат/Chrome ore	360,6	804,0	184,5	58,5	108,4	64,6	–13,0	–35,3
Феррохром/Ferrochrome	26,0	10,1	1165,0	101,6	106,4	17,0	–14,0	–20,0
Бокситы/Bauxites	1250,0	110,2	35,8	98,6	117,0	1,9	–27,5	+100,0
Глинозем/Alumina	3686,0	4746,0	338,8	69,5	124,0	66,7	+2,2	–23,2
Цинковый концентрат/Zinc ore	145,8	185,9	859,8	43,3	152,5	60,2	–18,6	–61,0
Олово рафинированное/Refined tin	0	1,2	12525,2	49,4	131,1	100	+55,7	–0,7
Ильменитовый концентрат/Ilmenite concentrate	63,0	230,5	124,2	88,2	84,5	100	–1,2	+60,8
Рутиловый концентрат/Rutile concentrate	14,5	7,2	739,5	105,8	98	100	0	+20,9
Диоксид титана/Titanium dioxide	50,0	57,3	2152,0	80,7	114,5	58,9	–41,1	–16,7
Цирконовый концентрат/Zircon concentrate	6,1	6,8	828,5	48,3	110,8	100	0	15,8
Вольфрамовый концентрат/Tungsten ore	0,01	1,1	10347,8	30,2	81,4	44,8	+81,8	–59,3
Ферровольфрам/Ferrotungsten	0,1	0,01	20894,8	30,5	80,8	10,9	0	+0,6
Молибденовый концентрат/Molybdenum ore	1	2,3	13196,6	39,1	59,1	24,0	–31,6	+50,7
Ферромolibден/Ferromolibden	0,6	0,08	18306,9	38,2	80,5	5,2	–59,5	–1,2
Феррониобий/Ferroniobium	0,2	4,3	21824,0	69,5	91,6	100	0	–10,3
Мишметалл (смесь редкоземельных металлов) Mischmetal (mixture of rare earth metals)	Н.д./N.da.	0,07	13,7	65,7	40,9	100	Н.д./N.da.	–18,3
Плавленый шпат/Fluorspar	238,0	177,7	265,3	52,2	105,5	100	+12,8	–51,4
Барит/Barite	19,4	49,3	89,2	59,5	168,2	11,7	+16,6	–59,5
Бентонит/Бентонит	146,6	85,4	52,5	68,2	141,0	20,3	–79,7	+100,7
Каолин/Kaolin	159,9	407,1	126,2	95,1	104,6	39,0	+42,6	–39,3
Огнеупорные глины/Ball clay	Н.д./N.da.	961,0	44,4	99,1	101,4	36,7	–13,8	+1,4
Полевой шпат/Feldspar	2,0	612,0	58,8	74,8	117,3	44,6	+43,9	–32,2
Графит/Graphite	Н.д./N.da.	3,2	801,4	87,2	169,7	16,9	–22,2	–0,3
Хлористый натрий/NaCl (Salt)	500,0	1806,0	30,0	73,8	150	37,5	+18,2	+26,7
Сода/Soda	50,0	95,0	100,9	81,9	148,7	3,7	–19,5	+74,2
Борная кислота/Boric acid	Н.д./N.da.	15,8	526,0	114,6	90,9	67,2	+34,4	+16,0
Бура/Borax	Н.д./N.da.	29,6	Н.д. N.da.	Не опр. N.de.	Не опр. N.de.	67,3	+6,9	0

Н.д. – нет данных/N.da. – no data.

Не опр. – не определено/N.de. – not determined.

Анализ изменения мировых цен во времени

На диаграмме рис. 1 показаны позиции соотношений мировых цен на минеральные товарные продукты к их средней мировой цене за 1996–2016 гг. Это позволяет выделить группы изменений цен и рейтинги отдельных товарных продуктов.

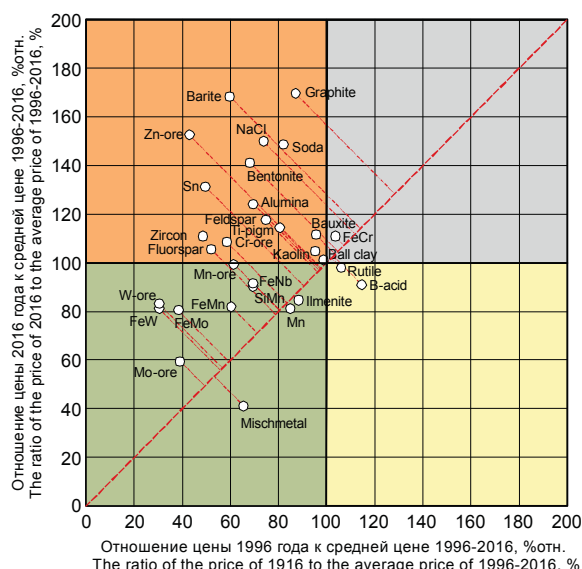


Рис. 1. Соотношение цен импорта на минеральные товарные продукты и их средней цены за период 1996–2016 гг. Красный сектор – товары абсолютного роста цен, зеленый – товары с переменными, относительно низкими ценами; желтый – товары абсолютного падения цен. Диагональ – линия равновесия цен (среднее за 1996–2016 гг.), длина проекции цены товаров на нее представляет относительную величину отклонения цены от равновесия. Товарные минеральные продукты: барит, бентонит, бокситы, борная кислота, бура, вольфрамовый концентрат, глинозем, графит, диоксид титана (титановый пигмент), ильменитовый концентрат, каолин, марганец металлический, марганцевые руды, мишметалл (смесь редкоземельных металлов), молибденовый концентрат, огнеупорные глины, олово рафинированное, плавиковый шпат, полевой шпат, рутиловый концентрат, силикомарганец, сода, ферровольфрам, ферромарганец, ферромолибден, феррониобий, хлористый натрий (каменная соль), хромовый концентрат, цинковый концентрат, цирконовый концентрат

Fig. 1. Ratio of import prices for mineral commodity products and their average price for the period of 1996–2016. Red sector – products of absolute price growth, green – products with variable, relatively low prices; yellow – goods of absolute price fall. Diagonal – the price equilibrium line (average for 1996–2016), the length of the products price projection on the equilibrium line represents the relative value of the price deviation from the equilibrium. Commercial mineral products: barite, bentonite, bauxite, boric acid (B-acid), borax, tungsten ore (W-ore), alumina, graphite, titanium dioxide, titanium pigment (Ti-pigm), ilmenite, kaolin, metal manganese (Mn), manganese ore (Mn-ore), mischmetal (mix of rare earth metals), molybdenum ore (Mo-ore), ball clay, refined tin (Sn), fluorspar, feldspar, rutile, silicomanganese (SiMn), soda, ferrotungsten (FeW), ferromanganese (FeMn), ferromolybdenum (FeMo), ferroniobium (FeNb), rock salt (NaCl), chrome ore (Cr-ore), zinc ore (Zn-ore), zircon

В левом верхнем (коричневом) секторе (рис. 1) находятся минеральные товарные продукты с растущей ценой, увеличившие свою цену к 2016 г. (выше средней цены 1996–2016 гг.) и относительно низкой цены 1996 г. В порядке уменьшения величины изменений цены выстраивается рейтинг (по длине проекции на диагональную линию средней цены): цинковый концентрат, барит, графит, олово рафинированное, хлорид натрия (каменная соль), бентонит, сода, цирконовый концентрат, глинозем, плавиковый шпат, хромовый концентрат, полевой шпат, диоксид титана (титановый пигмент), бокситы, каолин и огнеупорные глины.

В левом нижнем (светло-желтом) секторе – товары переменных относительно низких цен, уменьшившие свою цену к 2016 г. и относительно низкой цены 1996 г. Это товары, имеющие максимум цены во время расширения спроса при экономическом росте Китая в 2004–2012 гг. или минимум цен в период 1996–2016 гг., цена которых зависит от конъюнктуры рынка. Здесь можно выделить:

- 1) подгруппу с краевыми ценами 1996 и 2016 гг. выше средней цены (сортировка рейтинга по величине уменьшения отклонения от диагональной линии средних цен) – вольфрамовый концентрат, ферровольфрам, хромовый концентрат, ферромолибден, марганцевый концентрат, феррониобий, ферромарганец, силикомарганец и молибденовый концентрат;
- 2) подгруппу с краевыми ценами 1996 и 2016 гг. ниже средней цены (сортировка рейтинга по величине увеличения отклонения от диагональной линии средних цен) – ильменитовый концентрат, марганец металлический и мишметалл (смесь редкоземельных металлов).

В правом нижнем (желтом) секторе – товары с падающей ценой, понизившие свою стоимость к 2016 г. и с низкой ценой 1996 г. В нем находится только рутиловый концентрат и борная кислота.

Верхний правый сектор высоких цен 1996 и 2016 гг. содержит лишь одну позицию товара – феррохрома.

Анализ изменений объемов импорта и их цены во времени (рис. 2). Из классических правил спроса и предложения при росте цены на товар будут уменьшаться объемы его продаж и наоборот.

Для импортозависимых товаров на российском рынке это правило соблюдается для двух групп (рейтинг товаров по величине длины проекции на срединную линию):

- при снижении импортной цены увеличивается объемы и доля импорта (левый верхний сектор): вольфрамовые руды, каолин, барит, полевой шпат и плавиковый шпат;
- при повышении цены снижаются объемы и доля импорта (правый нижний сектор): бентонит, сода, ильменитовый концентрат, ферромарганец, огнеупорные глины.

В красном правом верхнем секторе (рис. 2) находится критическая группа товаров, увеличивших объемы импорта при повышении их цен: бор-

ная кислота, имеющая опережение роста доли и объемов импорта над ростом цен, и хлорид натрия (каменная соль), для которого рост цен опережает рост объемов и доли импорта. Эти товарные продукты весьма критичны:

- *борная кислота*, производимая ОАО «Бор» в Приморском крае, экспортируется в страны Азии, а потребители в европейской части России импортируют этот продукт преимущественно из Турции; налицо иррациональный встречный импорто-экспортный поток [23];
- увеличивающийся импорт *хлорида натрия* (каменной соли) с Украины и Белорусии вообще иррационален при наличии достаточных добывающих производств холдинга ООО «Рус-соль» (Оренбургская обл.) и ОАО «Тыретский солерудник» (Иркутская обл.); в 2016 г. хлорид натрия был включен в санкционный список запрета импорта из Украины пищевых продуктов и ситуация с этим товарным продуктом еще более усложнилась.

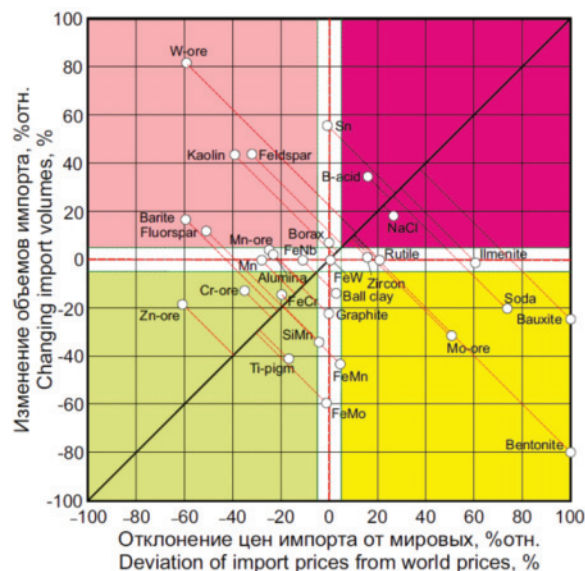


Рис. 2. Соотношение отклонения цен импорта минеральных товарных продуктов от мировых и величины изменений доли импорта от потребления во времени. Красные сектора – товары, увеличившие долю импорта, желтые – уменьшившие. Бледные левые сектора – товары с ценой, меньше мировой, интенсивно окрашенные правые – с ценой больше мировой. Белые сектора – с товарами с неизменной ценой и/или неизменными объемами импорта. Товарные минеральные продукты – см. на рис. 1

Fig. 2. Ratio of deviation of import prices of mineral commodity products from the world ones and the value of changes in the share of imports from consumption over time. Red sectors – goods that increased the share of imports, yellow – reduced. Pale left sectors – products with the price less than the world one, intensely colored right – with the price higher than the world one. White sectors – products with the same price and/or unchanged volume of import. Commercial mineral products – see Fig. 1

В светло-желтом левом нижнем секторе – товары, где ценовой фактор регулирования вторичен и имеет место *снижение объемов импорта при одно-*

временном снижении цен этих товаров. Они подразделяются на подгруппы: 1) товаров с опережением падения цен над темпами уменьшения импорта: цинковый концентрат, хромовый концентрат, феррохром, и 2) товаров с опережением уменьшения импорта над падением уровня цен: силикомарганец и диоксид титана (титановый пигмент).

Это вторая критическая группа минеральных товарных продуктов, где ценовой фактор играет второстепенную роль:

- по *хромовому концентрату* осуществляются аналогичные устойчивые импортные поставки с Донского ГОКа из Республики Казахстан на российские ферросплавные заводы (до 945 тыс. т/год);
- *феррохром* случайно оказался в составе «импортозависимых» товарных продуктов; ввиду высоких мировых цен этот товарный продукт является экспортоориентированным (до 360 тыс. т/год и до 80 % от производства); поэтому небольшие объемы импорта (до 80 тыс. т/год) являются транспортно-логистическими поставками с ферросплавных заводов Хромтау и Аксу в Республике Казахстан российским потребителям;
- причиной увеличения импорта *силикомарганца* является тенденция замещения им более дорогого ферромарганца в производстве чугуна и стали; несмотря на рост национального производства силикомарганца (с 50 до 230 тыс. т/год), его импорт снижается, но незначительно – с 320 тыс. т (92 % от потребления) в 2005 г. до 220 тыс. т (50 %) в 2016 г.;
- до 2014 г. *диоксид титана* (титановый пигмент) был полностью импортозависимым товарным продуктом; при переходе производства ОАО «Крымский титан» под российскую юрисдикцию импорт снизился незначительно (до 59 %) из-за увеличения объемов российского потребления и необходимости исполнений старых экспортных обязательств этого предприятия.

Товарные продукты, входящие в *группу абсолютного импорта*, располагаются на горизонтальной линии отсутствия изменения объемов импорта – это марганец металлический, марганцевые руды, глинозем, феррониобий, цирконовый, рутиловый и ильменитовый концентраты.

Товарные продукты, *не имеющие изменений импортной цены*, располагаются на вертикальной срединной линии: олово рафинированное, графит и ферромолибден.

Не имеет изменений, ни по цене, ни по объемам импорта, только один товар – ферровольфрам.

Совместный анализ изменений цен товаров и долей импорта от реализации (рис. 3). Следует определить по порогам отнесения товарного минерального сырья к импортозависимым. К примеру, в списке стратегически важных минеральных продуктов США градация импорта более дробная и определена с порогам в 15, 50, 70, 85, 90 и 95 % [12]. Было произведено ранжирование 95 изучаемых минеральных продуктов по величине их доли

импорта от реализации. В 25 %-м сегменте высоких значений доли импорта ($\hat{C}+\delta$) находятся продукты с долей импорта свыше 24,9 %, а в 12,5 %-м сегменте ($\hat{C}+2\delta$) – с долей импорта от реализации свыше 60,2 %. Таким образом, можно определить нижний порог импортозависимости в 25 %, критичный – в 60 %, а полной импортозависимости – в 90 %.

В самых верхних секторах (90–100 % доли импорта) находится группа товарных минеральных продуктов с полной импортозависимостью. Она включает три подгруппы полной импортозависимости товаров:

- с растущей ценой товаров (рейтинг по уменьшению цены): ильменитовый, рутиловый и цирконовый концентраты;
- с падающей ценой товаров (рейтинг по увеличению цены): плавиковый шпат, марганец и марганцевые руды, феррониобий;
- с малым изменением цен товаров: олово рафинированное и ферровольфрам.

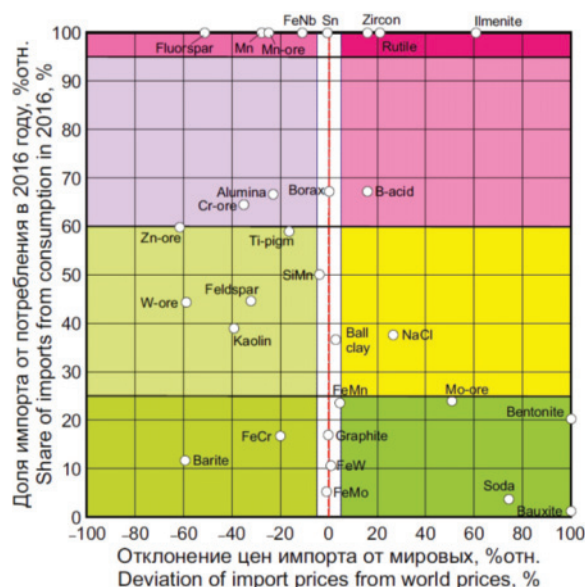


Рис. 3. Соотношение отклонения цен импорта минеральных товарных продуктов от мировых и доли объемов импорта от потребления. Зеленые сектора – импортонезависимые товары (доля импорта <25 %), желтые – импортозависимые товары (25–60 %), светлые красные – товары с высокой импортозависимостью (60–90 %), интенсивно окрашенные красные сектора – полностью импортозависимые (>90 %). Товарные минеральные продукты – см. на рис. 1

Fig. 3. Ratio of deviation of import prices of mineral commodity products from the world ones and the share of imports from consumption. Green sectors – import-independent goods (import share <25 %), yellow sectors – import-dependent goods (25–60 %), light red sectors – goods with high import dependence (60–90 %), heavily colored red sectors – fully import-dependent (>90 %). Commercial mineral products – see Fig. 1

В следующей группе верхних секторов (60–90 % доли импорта) находится группа товарных минеральных продуктов с высокой импортозависимостью. Она включает три подгруппы:

- высокой импортозависимости с растущей ценой: борная кислота;
- высокой импортозависимости с падающей ценой (рейтинг по уменьшению величины доли импорта и увеличения цены): хромовый концентрат и глинозем;
- высокой импортозависимости с малым изменением цен: бура.

В «желтой» группе секторов (25–60 % доли импорта) находится группа товарных минеральных продуктов с умеренной импортозависимостью. Она включает три подгруппы:

- умеренной импортозависимости с растущей ценой: хлорид натрия (каменная соль);
- умеренной импортозависимости с падающей ценой (рейтинг по уменьшению величины доли импорта и увеличения цены): цинковый концентрат, титановый пигмент, вольфрамовые руды, полевого шпат и каолин;
- умеренной импортозависимости с малым изменением цен: силикомарганец и огнеупорные глины.

В нижней («зеленой») группе секторов (доли импорта менее 25 %) находится группа импортонезависимых товарных минеральных продуктов. Она включает три подгруппы:

- импортонезависимые с растущей ценой (рейтинг по уменьшению цены): бокситы, бентонит, сода, молибденовый концентрат и ферромарганец;
- импортонезависимые с падающей ценой (рейтинг по увеличению цены): барит и феррохром;
- импортонезависимые с малым изменением цен: графит, ферровольфрам и ферромolibден.

Именно на основании экономической выгоды при замещении импортных поставок дорожающих минеральных товаров продуктами российского производства произошел переход из категории импортозависимых материалов в импортонезависимые для следующих минеральных продуктов:

- бокситы, импорт которых в 1996–1999 гг. составлял 0,9–1,2 млн т/год на сумму 20–34 млн \$ США/год, к 2001 г. упал до 50 тыс. т/год; кроме ценового фактора собственно стоимости бокситов важную роль в решении по резкому снижению их импорта сыграла мировая тенденция переноса производства глинозема из бокситов в места их добычи или в узловые точки морских портов в пространственной логистической цепочки «бокситовый рудник→глиноземный завод→алюминиевый завод»;
- бентонит, используемый для производства буровых растворов, до 1999 г. поступавший в Россию только по импорту (120–190 тыс. т/год на сумму 5–9 млн \$США/год); с 2000 г. был сформирован холдинг по производству щелочных бенитонитов под руководством управляющей компании ООО «Компания «Бентонит» (г. Москва), организовавший добычу бентонита в Республике Хакасия, Курганской и Самарской областях, а также собственник бентонито-

добывающего предприятия СП «АзРосПро-мИнвест» в Республике Азербайджан, поставляет в настоящее время до 80 % российского потребления бентонита;

- *сода*, на фоне роста цены с 133 \$США/т в 2013 г. до 150 \$США/т в 2016 г., уменьшила объемы импорта с 590 тыс. т в 2013 г. (23 % от потребления) до 90 тыс. т в 2016 г. (4 %);
- *молибденовый концентрат*, импорт которого уменьшился (с 2,3 до 0,13 тыс. т/год) после резкого увеличения цены на него с 7500 \$США/т (2003 г.) до 33340 \$США/т (2005 г.).

Наоборот, под влиянием все того же ценового фактора произошло увеличение импортозависимости для:

- *цинкового концентрата* (см. выше в анализе изменений объемов импорта);
- *полевого шпата* – в результате появления в России новой отрасли производства керамогранита увеличил свой уровень импортозависимости; потребление этого сырья увеличилось с 260 тыс. т в 2002 г. до 1255 тыс. т в 2015 г.; при этом объемы импорта выросли с 3 тыс. т/год (1 % от потребления) до 550 тыс. т/год (45 %); росту импорта способствовали относительно низкие цены на импортируемый полевой шпат с Украины.

Неценовые факторы изменений импортозависимости дефицитных видов минеральных товарных продуктов

Конечно, не только ценовой фактор способствовал уменьшению или увеличению импортозависимости отдельных минеральных товаров. Это возможно в результате изменений объемов национального производства и потребления минерального сырья (как увеличения, так и уменьшения), наличия альтернативных материалов, которые могут заменять дефицитное сырье, установления надежных партнерских связей с зарубежными поставщиками (в т. ч. и новые), транспортной логистики (расположения производителей и потребителей сырья в противоположных частях страны) и других причин. На основе преобладания неценовых факторов:

- Уменьшили импортозависимость:
 - ✓ *ферромолибден*, цены на который, как и на молибденовый концентрат, выросли с 6500 \$США/т в 2003 г. до 44000 \$США/т в 2005 г.; благодаря росту конъюнктуры ферромолибдена были построены новые ферросплавные заводы в г. Сорск (Республике Хакассия) и в п. Жерекен (Забайкальский край), специализированные на выпуск ферромолибдена; доля импорта этого продукта упала с 77 % в 2007 г. до 5 % в 2016 г.;
 - ✓ *ферромарганец*, для которого имеется тенденция его замещения в качестве легирующего компонента в металлургии более дешевым *силикомарганцем* (см. выше в анализе изменений объемов импорта);

- ✓ *барит*, чье потребление в качестве утяжеления буровых растворов выросло с 70 тыс. т в 1996 г. до 420 тыс. т в 2016 г., стимулировал расширение российской добычи на новых предприятиях – АО «Барит» в Республике Хакассия и АО «Хайлинский ГОК» в республике Коми; доля импорта упала с 84 % в 1998 г. до 7 % в 2007 г. и опять начала расти (до 10–35 % в 2007–2016 гг.) именно в результате опережающего роста потребления.

- Увеличили импортозависимость:

- ✓ *олово рафинированное* – в результате коллапса оловянной отрасли, приведшей к закрытию большинства добывающих производств и единственного в России предприятия, перерабатывающего оловянное сырье ОАО «Новосибирский оловянный комбинат»; если в начале 1990-х гг. производство олова составляла до 19,8 тыс. т в год (8–9-е место в мире), то к 2000 г. снижено до 7 тыс. т, а в 2014 г. его выпуск прекращен [24];
- ✓ *вольфрамовый концентрат*, который российские потребители в европейской части страны вынуждены приобретать по импорту – до 1,7 тыс. т в 2015 г. (38 % от потребления), когда добывающие предприятия на Дальнем Востоке большую часть вольфрамовых концентратов экспортируют в страны Азии;
- ✓ *борная кислота*, импорт которой вырос с 6 тыс. т в 2013 г. (31 % от потребления) до 16 тыс. т в 2016 г. (67 %), см. выше в анализе изменений объемов импорта;
- ✓ *хлористый натрий*, увеличивший импорт с 660 тыс. т в 2001 г. (19 % от потребления) до 1800 тыс. т в 2016 г. (37 %) (см. выше в анализе изменений объемов импорта).

Выводы

1. За период 1996–2016 гг. выросли мировые цены на следующие импортозависимые минеральные продукты: цинковый концентрат, барит, графит, олово рафинированное, хлорид натрия (каменная соль), бентонит, сода, цирконий концентрат, глинозем, плавиковый шпат, хромовый концентрат, полевой шпат, диоксид титана (титановый пигмент), бокситы, каолин и огнеупорные глины. Мировые цены снизились на рутиловый концентрат и борную кислоту.
2. Выгодность импортных поставок товарных минеральных продуктов с ценами ниже мировых очевидна, но только при условии стабильности поставок. Но при этом вероятно быстрое прекращение импортных поставок. Поэтому определенную тревогу вызывает группа полной импортозависимости с ценами ниже мировых – марганцевые руды, марганец металлический, плавиковый шпат и феррониобий, поставки которых могут быть прекращены по неэкономическим (политическим) причинам. Необходимо создание национальных добываю-

щих производств, хотя бы частично закрывающих дефицит этих товаров.

3. Ценовой фактор действует, стимулируя при высоких мировых ценах снижение импортозависимости бокситов, бентонита, соды и молибденового концентрата, и увеличение импортозависимости при снижении мировых цен для цинкового концентрата и полевого шпата.
4. Выделяется группа товарных видов минерального сырья с импортными ценами на уровне

мировых ($\pm 5\%$), изменения объемов импорта которых регулируется неценовыми факторами – олово рафинированное, ферровольфрам, бура, силикомарганец, ферромарганец, графит и ферромолибден. В критическую группу с преобладанием неценовых факторов входят также: вольфрамовый концентрат, борная кислота, хлорид натрия (каменная соль), хромовый концентрат, феррохром, диоксид титана (титановый пигмент).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назарова З.М. Анализ отраслевой организации рынков минерального сырья для целей ценообразования // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – 2003. – № 3. – С. 78–83.
2. Hunter D., Alperowicz N. HF feels pressure from rising fluorspar prices // Chemical Week. – 2003. – V. 165. – Iss. 43. – P. 42–44.
3. Nangolo C., Musingwini C. Empirical correlation of mineral commodity prices with exchange-traded mining stock prices // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2011. – V. 111. – Iss. 7. – Pp. 459–468.
4. Бурчаков В.А., Толмачёв А.И. Анализ факторов, влияющих на конъюнктуру рынка минерального сырья // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2010. – № 7. – С. 41–45.
5. An empirical approach to determine specific weights of driving factors for the price of commodities-A contribution to the measurement of the economic scarcity of minerals and metals / B. Gleich, B. Achzet, H. Mayer, A. Rathgeber // Resources Policy. – 2013. – V. 38. – Iss. 3. – P. 350–362. DOI: 10.1016/j.resourpol.2013.03.011.
6. Mineral resources: Geological scarcity, market price trends, and future generations / M.L.C.M. Henckens, E.C. van Ierland, P.P.J. Driessen, E. Worrell // Resources Policy. – 2016. – V. 49. – P. 102–111. DOI: 10.1016/j.resourpol.2016.04.012.
7. Shadow prices and production inefficiency of mineral resources / T. Tamaki, K.J. Shin, H. Nakamura, H. Fujii, S. Managi // Economic Analysis and Policy. – 2018. – V. 57. – P. 111–121. DOI: 10.1016/j.eap.2017.03.005.
8. Стратегия развития горного дела как основы экономики и национальной безопасности страны / В.Ж. Аренс, А.С. Астахов, Е.А. Козловский, М.И. Щадов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 1998. – № 3. – С. 63–69.
9. Хатьков В.Ю., Боярко Г.Ю. Регулирование импорта дефицитного для России минерального сырья // Горный журнал. – 2005. – № 9–10. – С. 53–56.
10. Семенов Ю. Российский ниобий. Первая ласточка из Сибири // Природо-ресурсные ведомости, 31 августа 2001 года.
11. Боярко Г.Ю., Хатьков В.Ю. Добыча ниобия в России // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 1. – С. 149–153.
12. 35 Minerals Absolutely Critical to U.S. National Security. Draft list released by feds on Feb 16th, 2018. URL: <http://www.visualcapitalist.com/35-minerals-critical-security-u-s/> (дата обращения: 10.12.2018).
13. Малявина А.В. Теоретические аспекты анализа ресурсной импортозависимости экономики // Экономика. Предпринимательство. Окружающая среда. – 2015. – Т. 4. – № 64. – С. 20–24.
14. Березинская О., Ведев А. Зависимость российской экономики от импорта // Экономическое развитие России. – 2017. – Т. 24. – № 4. – С. 19–25.
15. Глушич Н.Г., Лядова Е.В., Удалова Н.А. Основные противоречия реализации политики импортозамещения в экономике России // Журнал экономической теории. – 2017. – № 1. – С. 22–31.
16. Rohr M., Fernández J.I., López V.P. Funciones de demanda del comercio exterior: Aproximación a una relación a largo plazo para la Federación de Rusia // Revista de Economía Mundial. – 2015. – № 39. – Article number A009. – P. 143–178.
17. Ermolaev S.A., Cherednichenko L.G., Dubovik M.V. Import substitution in the context of theory and practice of industrial policy // International Journal of Applied Business and Economic Research. – 2016. – V. 14. – № 15. – P. 11123–11135.
18. Hotelling H. The Economics of Exhaustible Resources // Bulletin of Mathematical Biology. – 1991. – V. 53. – № 1–2. – P. 281–312. DOI: 10.1007/BF02464433.
19. Государственные доклады «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации». 2001–2015. – М.: МПР РФ, 2001–2015. URL: http://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/ (дата обращения: 10.12.2018).
20. Федеральная служба государственной статистики России. URL: http://www.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat_main/rosstat/ru/statistics/enterprise/industrial/# (дата обращения: 10.12.2018).
21. Федеральная таможенная служба России. URL: <http://stat.customs.ru/analytics/> (дата обращения: 06.06.2018).
22. U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 1996–2017. – Pittsburgh, PA (USA): USGS, 1997–2017. URL: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/> (дата обращения: 10.12.2018).
23. Хатьков В.Ю., Боярко Г.Ю. Мировые и российские встречные импортно-экспортные потоки минерального сырья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 3. – С. 145–167.
24. Боярко Г.Ю., Хатьков В.Ю. Мировой рынок олова и современное состояние оловянной промышленности России // Цветные металлы. – 2018. – № 1. – С. 47–55. DOI: 10.17580/tsm.2018.01.06.

Поступила 22.12.2018 г.

Информация об авторах

Боярко Г.Ю., доктор экономических наук, кандидат геолого-минералогических наук, профессор отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Хатьков В.Ю., начальник департамента 817 ПАО «Газпром»; соискатель Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 330.133:339.146:66

PRICING FACTOR FOR IMPORT OF LIMITED MINERAL RAW MATERIALS

Grigory Yu. Boyarko¹,
gub@tpu.ru

Vitaly Yu. Khatkov^{2,1},
vitaliy@payler.com

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

² Gazprom,
2, Pobedy square, St. Petersburg, 196143, Russia.

The relevance of the work is caused by the need to study the influence of a price factor on the commodity flows of Russian import-dependent mineral products.

The aim of this study is the investigation of changes in world prices for import-dependent mineral products, definition of types of import-dependent mineral raw materials, the volume and share of imports of which depend on the price factor.

Research methods: statistical, graphic, logical.

Results. During the period of 1996–2016, the world prices for the following import-dependent mineral products: zinc concentrate, bauxite, graphite, refined tin, sodium chloride (rock salt), bentonite, soda, zirconium concentrate, alumina, hydrofluoric spar, chromium concentrate, feldspar, titanium dioxide (titanium pigment), bauxite, kaolin and refractory clays, increased. World prices have decreased for rutile concentrate and boric acid. The profitability of imports of commodity mineral products with prices lower than the world ones is obvious, but only if their supply is stable. But at the same time, it is likely that import supplies will stop quickly. The group of total import dependence with prices lower than the world prices – manganese ore, manganese metal, hydrofluoric feldspar, and ferroniobium, which can be stopped for non-economic (political) reasons, is of some concern. It is necessary to create national extractive industries, at least partially closing the deficit of these goods. The price factor acts by stimulating, at high world prices, a decrease in the import dependence of bauxite, bentonite, soda and molybdenum concentrate, and an increase in import dependence with a decrease in world prices for zinc concentrate and feldspar. A group of commodity types of mineral raw materials with import prices at the level of the world ones, changes in the volume of imports of which are regulated by non-price factors – refined tin, ferrovolfam, borax, silicomanganese, ferromanganese, graphite and ferromolybdenum. The critical group with a predominance of non-price factors also includes import-dependent products: tungsten concentrate, boric acid, sodium chloride (rock salt), chromium concentrate, ferrochrome, titanium dioxide (titanium pigment).

Key words:

Mineral raw materials, imports, national consumption, price factor, import substitution.

REFERENCES

- Nazarova Z.M. Analysis of industry organization of mineral raw materials markets for pricing. *Bulletin of higher educational institutions. Geology and exploration*, 2003, no. 3, pp. 78–83. In Rus.
- Hunter D., Alperowicz N. HF feels pressure from rising fluorspar prices. *Chemical Week*, 2003, vol. 165, Iss. 43, pp. 42–44.
- Nangolo C., Musingwini C. Empirical correlation of mineral commodity prices with exchange-traded mining stock prices. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2011, vol. 111, Iss. 7, pp. 459–468.
- Burchakov V.A., Tolmachev A.I. Analysis of factors affecting the market of mineral raw materials. *Bulletin mining information and analytical*, 2010, no. 7, pp. 41–45. In Rus.
- Gleich B., Achzet B., Mayer H., Rathgeber A. An empirical approach to determine specific weights of driving factors for the price of commodities-A contribution to the measurement of the economic scarcity of minerals and metals. *Resources Policy*, 2013, vol. 38, Iss. 3, pp. 350–362. DOI: 10.1016/j.resourpol.2013.03.011.
- Henckens M.L.C.M., Van Ierland E.C., Driessen P.P.J., Worrell E. Mineral resources: Geological scarcity, market price trends, and future generations. *Resources Policy*, 2016, vol. 49, pp. 102–111. DOI: 10.1016/j.resourpol.2016.04.012.
- Tamaki T., Shin K.J., Nakamura H., Fujii H., Managi S. Shadow prices and production inefficiency of mineral resources. *Economic Analysis and Policy*, 2018, vol. 57, pp. 111–121. DOI: 10.1016/j.eap.2017.03.005.
- Arens V.Zh., Astahov A.S., Kozlovsky E.A., Shchadov M.I. Mining development strategy as the basis of the country economy and national security. *Bulletin mining information and analytical*, 1998, no. 3, pp. 63–69. In Rus.
- Khatkov V.Yu., Boyarko G.Yu. Import regulation for mineral raw materials that are lacking in Russia. *Gorny zhurnal*, 2005, no. 9–10, pp. 53–56. In Rus.
- Semenenko Yu. Rossiyskiy niobiy. Pervaya lastochka iz Sibiri [Russian niobium. The first swallow from Siberia]. *Priroda-resursnye vedomosti*, 31 August 2001.
- Boyarko G.Yu., Khatkov V.Yu. Niobium mining in Russia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2004, vol. 307, no. 1, pp. 149–153. In Rus.
- 35 Minerals Absolutely Critical to U.S. National Security. Draft list released by feds on Feb 16th, 2018. URL: <http://www.visualcapitalist.com/35-minerals-critical-security-u-s/> (accessed 10 December 2018).
- Malyavina A.V. Theoretical analysis of resource import dependence of the economics. *Economy. Business. Environment*, 2015, vol. 4, no. 64, pp. 20–24. In Rus.
- Berezinskaya O., Vedev A. Dependence of the Russian economy on imports. *Russian economic development*, 2017, vol. 24, no. 4, pp. 19–25. In Rus.
- Glushich N.G., Lyadova E.V., Udalova N.A. The main contradictions in implementation of the policy of import substitution in the

- Russian economy. *Journal of economic theory*, 2017, no 1, pp. 22–31. In Rus.
16. Rohr M., Fernández J.I., López V.P. Funciones de demanda del comercio exterior: Aproximación a una relación a largo plazo para la Federación de Rusia [Import-export demand function: Approach to a long-run relationship for the Russian Federation]. *Revista de Economía Mundial*, 2015, no. 39, Article number A009, pp. 143–178. In Span.
 17. Ermolaev S.A., Cherednichenko L.G., Dubovik M.V. Import substitution in the context of theory and practice of industrial policy. *International Journal of Applied Business and Economic Research*, 2016, vol. 14, no. 15, pp. 11123–11135.
 18. Hotelling H. The Economics of Exhaustible Resources. *Bulletin of Mathematical Biology*, 1991, vol. 53, no. 1–2, pp. 281–312. DOI: 10.1007/BF02464433.
 19. Gosudarstvenny doklad «O sostoyanii i ispolzovanii mineralno-syrevykh resursov Rossiyskoj Federatsii». 2001–2015 [State reports «On the state and use of mineral resources of the Russian Federation». 2001–2015]. Moscow, MPR RF, 2001–2015. Available at: http://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoj_federatsii/ (accessed 10 December 2018).
 20. Federalnaya sluzhba gosudarstvennoy statistiki Rossii [Federal state statistics service of Russia]. Available at: http://www.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat_main/rosstat/ru/statistics/enterprise/industrial/# (accessed 06 June 2018).
 21. Federalnaya tamozhennaya sluzhba Rossii [Federal customs service of Russia]. Available at: <http://stat.customs.ru/analytics/>; <https://ved-import.com/import/tnved/> (accessed 10 December 2018).
 22. *Mineral commodity summaries 1996–2017*. U.S. Geological Survey. Pittsburgh, PA (USA). Available at: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/> (accessed 10 December 2018).
 23. Khatkov V.Yu., Boyarko G.Yu. World and Russian counter import/export flows of mineral products. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 3, pp. 145–167. In Rus.
 24. Boyarko G.Yu., Khatkov V.Yu. Global market of tin and modern state of tin industry in Russia. *Tsvetnye metally*, 2018, no. 1, pp. 47–55. In Rus. DOI: 10.17580/tsm.2018.01.06.

Received: 22 December 2018.

Information about the authors

Grigory Yu. Boyarko, Dr. Sc., Cand. Sc., professor National Research Tomsk Polytechnic University.

Vitaly Yu. Khatkov, head of Department, Gazprom; postgraduate, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 622.276

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПЛАСТОВЫХ ВОД НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ И ГЕЛЕЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

Нажису¹,
Narisu33@126.com

Ерофеев Владимир Иванович¹,
erofeevvi@mail.ru

Лу Сянго²,
luxiangg2003@aliyun.com

Лу Цзиньлун²,
1461284070@qq.com

Ван Сяоянь³,
wurihan3668@163.com

Чжан Лидонг³,
1052287742@qq.com

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

² Северо-Восточный нефтяной университет,
Китай, 163000, г. Дацин, ул. Развития, 199.

³ Научно-исследовательский инженерно-технологический институт нефтяного месторождения Туха,
Китай, 838202, г. Шаньшань, ул. Освобождения, 67.

Актуальность. В последние годы технологии полимерного заводнения широко применяются при эксплуатации нефтяных и газовых месторождений, особенно на поздних стадиях разработки месторождений. Однако при эксплуатации коллекторов с повышенной температурой более 70–80 °С и высокой степенью минерализации пластовых вод многие полимерные нефтевытесняющие агенты подвергаются быстрой деструкции, что приводит к снижению уровня добычи углеводородного сырья. В связи с этим одной из важных проблем является создание и разработка термо- и солеустойчивых полимерных материалов и композиций на их основе для повышения добычи углеводородного сырья на нефтяных и газовых месторождениях.

Цель: исследование влияния минерализации пластовых вод на физико-химические и фильтрационные характеристики полимерных растворов и гелей для повышения нефтеотдачи пластов.

Методы. Определение вязкости растворов полимера и полимерного геля проводили на вискозиметре Брукфилда DV-II, форму и размеры частиц полимеров и полимерного геля изучали на сканирующем электронном микроскопе марки Hitachi S-400N, измерение размеров полимерного молекулярного клубка D_h определяли на установке Brookhaven BI-200SM, широкоугольная динамическая/статическая система рассеяния света (Brookhaven Instruments Corp., США), физическое моделирование процесса фильтрации жидкости при пластовых условиях проводили на фильтрационной установке, определение вязкоэластичности и реологических свойств полимерных растворов и гелей изучали с помощью реометра Hake 10.

Результаты. Степень минерализации пластовой воды оказывает значительное влияние на вязкость растворов полимеров. В связи с тем, что в частично деминерализованной воде предварительно были удалены ионы кальция и магния, полимеры обладают хорошей растворимостью и способностью увеличения вязкости растворов. С увеличением концентрации вытесняющего агента вязкость растворов возрастает. Деструктивное воздействие солей пластовых вод на полимеры вызывает значительное снижение вязкости растворов вытесняющих агентов. Из-за высокой степени минерализации частично деминерализованной воды большое количество ионов хлористого натрия окружают молекулярный скелет полимера вытесняющего агента. Макромолекулы полимера П-1 имеют преимущественно двухмерную сетевую структуру. Макромолекулы полимеров П-2 и П-3 имеют преимущественно пространственную трехмерную сетевую структуру, в которой некоторые полимерные молекулярные цепи разорваны и сетевая структура полимеров является дефектной. По сравнению с полимером П-3, трехмерная сетевая структура полимерного молекулярного агрегата П-4 имеет более четкое пространственное строение. Из сравнения физико-химических свойств полимеров П-1, П-2 и П-3 следует, что коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления для полимера П-1 больше, чем для полимеров П-2 и П-3. Это связано с тем, что молекулы солеустойчивого полимера П-1 образуют агрегаты сетевой структуры вследствие межмолекулярной ассоциации, которая приводит к плохой совместимости с порами ядра, а коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления для полимера П-4 наибольшие за счет того, что в реакционной полимерной смеси прошли реакции внутримолекулярного сшивания молекул полимера и катионов Cr^{3+} , которые привели к значительному увеличению удерживания раствора полимера, фильтрационного сопротивления, давления нагнетания и к повышению нефтеотдачи пластов.

Ключевые слова:

Раствор полимера, полимерный гель, реологические свойства, вязкоэластичность, размер молекулярного клубка, фильтрационное сопротивление.

Введение

В последние годы технологии полимерного заводнения широко применяются в мире на большинстве нефтяных месторождениях, т. к. они не требуют больших капиталовложений в оборудование, технологии процессов являются наиболее эффективными для повышения нефтеотдачи пластов и стабильной добычи нефти на многих месторождениях [1–4]. Также и применение технологии использования полимерного геля дает высокие результаты в ряде эксплуатационных испытаний для повышения интенсификации добычи нефти на месторождениях [4–7]. Однако для коллекторов с повышенной температурой и высокой степенью минерализации пластовой воды в ходе применения простых систем полимерного заводнения возникают проблемы в процессе эксплуатации нефтяных месторождений – невысокая термо- и солеустойчивость применяемых полимерных систем, что приводит к значительной деградации вытесняющего агента, снижению влияния технологии водонагнетания и уровня добычи нефти [8–18]. Так, например, Вэньминский блок нефтяного месторождения Туха в Китае в настоящее время вступил в позднюю стадию разработки с высокой степенью обводненности, степень минерализации пластовой воды достигает 35,45 г/л, пластовая температура составляет 76 °С, что значительно затрудняет процесс добычи нефти. Поэтому, чтобы применять какие-то новые технологии для увеличения нефтеотдачи пластов на данном месторождении, необходимо исследовать и разработать наиболее эффективные полимерные системы для заводнения на конкретном нефтяном месторождении. В связи с этим для нефтяного месторождения Туха, блок Вэньми, с высокой минерализацией пластовой воды в качестве солеустойчивых вытесняющих агентов для повышения нефтеотдачи пластов были выбраны и исследованы: низкомолекулярный солеустойчивый полимер (Daqing Hualongxiang Chemical Co., Ltd.), солеустойчивый полимер 7760 (Shandong Norr Biotechnology Co., Ltd.), высокомолекулярный полимер (Нефтеперерабатывающая компания PetroChina Daqing) и сшитый полимерный гель, полученный путем компаундирования высокомолекулярного полимера (Нефтеперерабатывающая компания PetroChina Daqing) и сшивающего агента – ацетата хрома.

В настоящей работе с помощью различных физико-химических методов были исследованы изменение вязкости, формы и размера полимерных структур, размеры молекулярных клубков полимеров, реологические и фильтрационные характеристики четырех солеустойчивых образцов вытесняющих агентов в условиях высокой минерализации пластовой воды для повышения нефтеотдачи пластов.

Экспериментальная часть

Материалы эксперимента. Исследуемые в работе полимеры: низкомолекулярный солеустойчивый полимер (П-1), произведен Daqing Hualongxi-

ang Chemical Co., Ltd., относительная молекулярная масса $6,24 \cdot 10^6$, эффективное содержание 90 %; солеустойчивый полимер 7760 (П-2), произведен Shandong Norr Biotechnology Co., Ltd., относительная молекулярная масса $(12-15) \cdot 10^6$, эффективное содержание 88 %; частично гидролизированный полиакриламид (П-3), высокомолекулярный полимер, произведен Daqing Refining & Chemical Company, относительная молекулярная масса $19 \cdot 10^6$, эффективное содержание 88 %; сшивающий агент с ацетатом хрома (П-4) был получен в ключевой лаборатории по увеличению нефтеотдачи пластов Института нефтегазового дела Северовосточного нефтяного университета Министерства образования (КНР), эффективное содержание Cr^{3+} составляло 1,52 %.

Для проведения экспериментов использовалась высокоминерализованная пластовая вода нефтяного месторождения Туха, которая содержала следующие катионы и анионы солей: $(\text{K}^+ + \text{Na}^+)$, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и HCO_3^- . Общая степень минерализации пластовой воды составляла 35,45 г/л. В нагнетаемой пластовой воде содержалось большое количество ионов кальция и магния, чтобы удалить их избыточное количество в нагнетаемую пластовую воду добавляли определенное количество NaOH и Na_2CO_3 , выпавший осадок CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ удаляли фильтрованием и таким способом была получена частично деминерализованная вода.

Керны. В эксперименте были использованы искусственные керны, которые были изготовлены из кварцевых песков, цементированных эпоксидной смолой. Проницаемость искусственных кернов измерялась по адсорбции газа. Керны с различной проницаемостью были получены прессованием смесей порошков кварцевого песка с различным размером зерна и содержанием эпоксидной смолы. Размеры цилиндрических кернов составляли $\varnothing 2,5-10$ см.

Аппаратура. Вязкость была измерена с помощью вискозиметра Брукфилд DV-II. Форма, размеры и структура образцов полимеров были измерены на сканирующем электронном микроскопе марки Hitachi S-400N. Размеры полимерного молекулярного клубка Dh были измерены на установке Brookhaven BI-200SM, широкоугольной динамической/статической системе рассеяния света. Реологические свойства полимерных растворов измерялись с помощью реометра Harke 100. Характеристики потока полимерного раствора были изучены на фильтрационной установке испытания кернов [19]. Фильтрационная установка состояла из насоса, датчика давления, держателя керна, ручного насоса для создания гидравлического давления, промежуточного контейнера и других деталей. За исключением насоса и ручного насоса, остальные детали помещали в воздушный термостат с температурой 76 °С.

Метод синтеза полимерного геля. Определенное количество полимера полиакриламида добавляли в воду при перемешивании до полного раство-

рения полимера и после этого определенное количество сшивающего агента. В данной работе соотношение содержания полимера к содержанию хрома w (П/Сг^{3+}) = 180:1. После этого эффективность полимерного раствора и его свойства были исследованы в экспериментах на фильтрационной установке после выдерживания в течение 50 мин при температуре резервуара 76 °С.

Результаты и их обсуждение

Влияние степени минерализации воды, концентрации полимера и деструктивного действия деминерализованной пластовой воды на вязкость раствора полимера. Маточные растворы полимеров (5 г/л) были приготовлены с использованием нагнетательной воды и частично деминерализованной воды месторождения Туха, скорость перемешивания составляла 350 об/мин, время перемешивания 4 ч. Затем маточный раствор полимера разбавляли водой до концентрации 600, 1200, 1800 и 2400 мг/л. Результаты измерения вязкости растворов полимеров с разной концентрацией представлены в табл. 1.

Проведены исследования деструктивного воздействия деминерализованной воды на применение полимерных растворов различных концентраций с использованием высокоскоростной мешалки со временем перемешивания 10 с. Результаты измерения вязкости растворов после деструктивного воздействия пластовой воды на полимерные растворы представлены в табл. 2.

Из табл. 1 видно, что степень минерализации воды оказывает большое влияние на вязкость растворов полимеров. В частично деминерализованной пластовой воде ионы кальция и магния практически были удалены, поэтому полимер обладает хорошей растворимостью и способностью получения высоковязких растворов.

Это, возможно, объяснить тем, что в нагнетаемой пластовой воде содержится большое количество ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , процесс и время обезвоживания электролита увеличивается, сольватная оболочка вокруг макромолекул полимера в растворе уменьшается, неструктурная вязкость раствора снижается, что приводит к более низкой вязкости системы [20–22].

Проведены исследования деструктивного воздействия деминерализованной воды на применение полимерных растворов различных концентраций с использованием высокоскоростной мешалки со временем перемешивания 10 с.

Результаты измерения вязкости растворов после деструктивного воздействия пластовой воды на полимерные растворы представлены в табл. 2.

Из табл. 1 видно, что степень минерализации воды оказывает большое влияние на вязкость растворов полимеров. В частично деминерализованной пластовой воде ионы кальция и магния практически были удалены, поэтому полимер обладает хорошей растворимостью и способностью получения высоковязких растворов.

Таблица 1. Результаты измерения вязкости (мПа·с)

Table 1. Results of measuring the viscosity (mPa·s)

Параметры Parameters Типы полимера и воды Types of polymer and water		Концентрации раствора полимера (мг/л) Concentration of polymer solution (mg/L)			
		600	1200	1800	2400
П-1 P-1	Нагнетаемая вода Injection water	18,0	29,0	57,5	118
	Деминерализованная вода Demineralized water	4,6	25,6	95,0	961,0
	Рост вязкости (%) Viscosity increase (%)	–74,4	–11,7	65,2	714,4
П-2 P-2	Нагнетаемая вода Injection water	1,90	2,30	3,40	3,60
	Деминерализованная вода Demineralized water	3,50	6,70	12,30	25,90
	Рост вязкости (%) Viscosity increase (%)	84,2	191,3	261,8	619,4
П-3 P-3	Нагнетаемая вода Injection water	1,10	2,00	2,60	4,00
	Деминерализованная вода Demineralized water	3,10	6,30	9,70	15,80
	Рост вязкости (%) Viscosity increase (%)	181,8	215,0	273,1	295,0
П-4 P-4	Нагнетаемая вода Injection water	2,1	3,6	6,8	12,8
	Деминерализованная вода Demineralized water	3,3	10,7	32	547,9
	Рост вязкости (%) Viscosity increase (%)	57,1	197,2	370,6	4180,5

Это можно объяснить тем, что в нагнетаемой пластовой воде содержится большое количество ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , процесс и время обезвоживания электролита увеличивается, сольватная оболочка вокруг макромолекул полимера в растворе уменьшается, неструктурная вязкость раствора снижается, что приводит к более низкой вязкости системы [20–22].

С увеличением концентрации полимера вязкость полимерных растворов, приготовленных из обоих типов воды, возрастает. Из результатов следует, что процент прироста вязкости солеустойчивого полимерного раствора, приготовленного из деминерализованной воды, высокий. Дальнейший анализ показал, что при концентрации 600 и 1200 мг/л вязкость раствора полимера П-1, приготовленного из нагнетаемой пластовой воды, выше вязкости раствора полимера П-1, приготовленного из деминерализованной воды, что может быть связано с низкой концентрацией полимера и общей степенью высокой минерализации деминерализованной воды.

Из табл. 2 видно, что деструктивное воздействие деминерализованной воды на полимерные растворы вызывает значительное снижение вязкости раствора полимера. Раствор солеустойчивого полимера П-1, приготовленный из деминерализованной воды, не только значительно увеличивает прирост вязкости, но также улучшает сопротивление сдвигу раствора. Раствор солеустойчивого по-

Таблица 2. Результаты измерения вязкости после деструктивного воздействия пластовой воды (мПа·с)

Table 2. Results of measurement of viscosity after destructive impact of formation water (mPa·s)

Типы полимера и воды Types of polymer and water		Время срезывания (10 с) Shearing time (10 s)						Степень удерживания вязкости (%) Viscosity retention (%)		
		0			10					
		1200	1800	2400	1200	1800	2400	1200	1800	2400
П-1 P-1	Нагнетаемая вода Injection water	25,8	84,1	118,0	1,5	2,2	4,5	5,8	2,6	3,8
	Деминерализованная вода Demineralized water	25,6	95,0	961,0	6,8	21,5	388,9	26,6	22,6	40,5
П-2 P-2	Нагнетаемая вода Injection water	2,6	3,4	4,5	0,9	2,3	2,8	34,6	67,7	62,2
	Деминерализованная вода Demineralized water	6,7	12,3	25,9	3,2	4,3	8,8	47,8	35,0	34,0
П-3 P-3	Нагнетаемая вода Injection water	2,0	2,6	4,0	0,7	1,2	1,3	35,0	46,2	32,5
	Деминерализованная вода Demineralized water	6,3	9,7	15,8	2,5	3,9	6,6	39,7	40,2	41,8
П-4 P-4	Нагнетаемая вода Injection water	3,6	6,8	12,8	1,3	1,8	2,1	36,1	26,5	16,4
	Деминерализованная вода Demineralized water	10,7	32	547,9	4,1	6,1	12,6	38,3	19,1	2,3

лимера П-2 имеет более высокую степень удерживания вязкости, а полимерный раствор П-3 имеет среднее сопротивление сдвигу и среднюю степень удерживания вязкости. Для полимера П-4, при концентрации полимера 2400 мг/л, вязкость полимерного раствора П-4, приготовленного из деминерализованной воды, очень высокая, но степень удерживания вязкости снизилась до 2,3 %. Это связано с тем, что в растворе происходит межмолекулярное сшивание полимеров и катионов Cr^{3+} , которое значительно увеличивает вязкость раствора. Однако после деструктивного воздействия деминерализованной воды на полимерные растворы структура сшивания полимеров значительно разрушена и вязкость полимерного раствора сильно снижается.

Растворы полимера и полимерного геля, приготовленные из деминерализованной воды, имеют высокую вязкость и лучшее сопротивление сдвигу, чем растворы, приготовленные из нагнетаемой пластовой воды. В связи с этим была выбрана деминерализованная вода для проведения последующих экспериментальных исследований.

Форма и структура полимеров. Форму и структуру полимеров П-1 (100 мг/л), П-2 (100 мг/л), П-3 (100 мг/л) и П-4 (100 мг/л, $w(\text{P}/\text{Cr}^{3+})=180:1$) изучали на сканирующем электронном микроскопе и снимки полимерных агрегатов представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что полимерные агрегаты вытесняющих агентов П-1–П-4 имеют разную морфологию и структуру. Из-за высокой степени минерализации деминерализованной воды большое количество кристаллов NaCl окружают полимерный молекулярный скелет. Полимерные молекулярные агрегаты П-1 имеют преимущественно двухмерную сетевую структуру. Учитывая, что большое количество кристаллов NaCl окружают полимерные молекулярные агрегаты П-1, из снимка П-1 можно увидеть большие скелеты полимеров преимущественно двухмерной сетевой структуры. В отличие от П-1 полимерные молекулярные агрегаты П-2 имеют преимущественно пространственную трехмерную сетевую структуру, в которой некоторые полимерные молекулярные цепи разорваны и пространственная сетевая структура полимеров является частично дефектной. В связи с тем, что большое количество кристаллов NaCl покрывает полимерные молекулярные агрегаты, полимерные молекулярные агрегаты П-3 сжимаются, слипаются и существуют в форме большого массивного ствола цепи и молекулярная сетевая структура полимера имеет дефекты. Полимерные молекулярные агрегаты П-4 существуют в форме более четкой сетевой структуры. По сравнению с полимерными молекулярными агрегатами П-3,

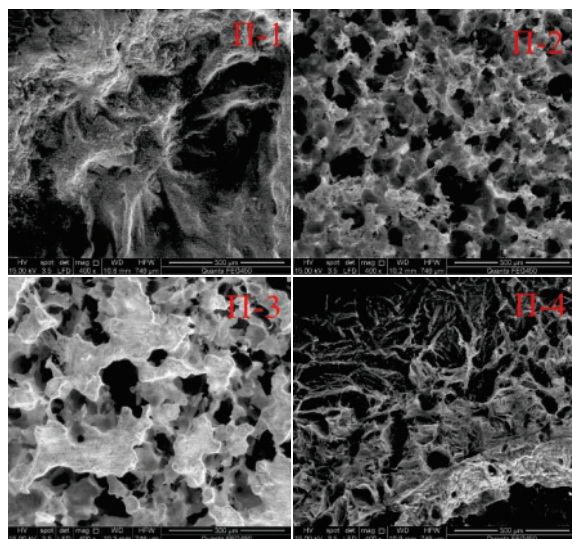


Рис. 1. Снимки полимерных молекулярных агрегатов, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (увеличение в 400 раз)

Fig. 1. Pictures of polymer molecular aggregates obtained by the scanning electron microscope (magnification 400 times)

трехмерная сетевая структура полимерного молекулярного агрегата П-4 имеют более четкую форму и строение.

Размер молекулярного клубка полимера (D_h). Маточные растворы полимеров П-1, П-2, П-3 и П-4 были приготовлены с использованием деминерализованной воды и разбавлены до целевых растворов (50, 100 и 150 мг/л). Размеры полимерного молекулярного клубка D_h были измерены на установке Brookhaven BI-200SM, широкоугольной динамической/статической системе рассеяния света. Результаты измерения D_h представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что с увеличением концентрации полимера размеры четырех полимерных молекулярных клубков показывают разные тенденции изменения. Для солеустойчивого полимера П-1, когда концентрация полимера увеличивается с 50 до 150 мг/л, размер молекулярного клубка тоже увеличивается, а остальные полимеры П-2–П-4 проявляют тенденцию к уменьшению.

Таблица 3. Результаты измерения размера молекулярного клубка полимера D_h (нм)

Table 3. Results of measuring the molecular coil size of polymer D_h (nm)

Полимер Polymer	Параметры Parameters	Концентрация полимерного раствора (мг/л) Concentration of polymer solution (mg/L)		
		50	100	150
П-1 P-1		428,5	1310,3	1407,8
П-2 P-2		143,8	123,4	92,3
П-3 P-3		200,3	105,8	91,1
П-4 P-4		231,9	120,5	92,3

По сравнению с П-2, П-3 и П-4 размер молекулярного клубка полимера П-1 больше (1310,3 и 1407,8 нм), что свидетельствует о наличии ассоциации молекул в молекулярной цепи полимера П-1 и приводит к увеличению размера молекулярных агрегатов. Для полимеров П-2 и П-3, в связи с высокой концентрацией катионов Na^+ в воде, катионы Na^+ вызывают дегидратацию полимерных молекулярных агрегатов, гидратная оболочка молекулярной цепи полимерного агрегата становится тоньше, молекулярный клубок становится более сжатым и молекулярный клубок полимера D_h становится меньше. С увеличением концентрации полимера количество молекул растворителя на единицу объема раствора, толщина гидратной оболочки на поверхности полимерной молекулярной цепи и размер молекулярного клубка полимера D_h уменьшаются. По сравнению с солеустойчивыми полимерами П-1 и П-2, большое количество катионов Na^+ в растворе полимера П-3 входит в электрический двойной слой молекулы полимера, а отрицательный заряд карбоксильной группы на молекулярной цепи полностью нейтрализован, общий заряд группы тоже практически нейтрализован и

сила электростатического отталкивания между молекулярными цепями полимера сильно ослаблена, степень скручивания полимерной молекулярной цепи увеличивается и размер молекулярного клубка полимера D_h уменьшается.

Для раствора полимера П-4 при увеличении концентрации полимера размер молекулярного клубка полимера D_h в полимерном геле постепенно снижается. При такой же концентрации полимера П-4 размер молекулярного клубка полимера D_h в полимерном геле чуть выше, чем в растворе полимера П-3, поэтому реакция сшивания между катионами Cr^{3+} и молекулами полимера в основном происходит между различными ветвями на одной молекулярной цепи, т. е. преимущественно протекает реакция внутримолекулярного сшивания молекул полимера.

Реологические свойства. Растворы полимера и полимерного геля П-1, П-2, П-3 и П-4 с концентрацией 1200 мг/л были приготовлены при использовании деминерализованной воды и реологические свойства растворов полимеров были измерены при 76 °С с использованием реометра Хааке 100. Связь между вязкостью и скоростью сдвига растворов полимера и полимерного геля представлена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что с увеличением скорости сдвига вязкости растворов полимеров постепенно уменьшаются. С увеличением скорости сдвига межмолекулярные силы не могут восстановить разрушенные пространственные структуры и степень разрушения пространственной сетевой структуры полимерной системы постепенно увеличивается, а градиент скорости жидкости между слоями увеличивается в процессе движения молекул вытесняющего агента.

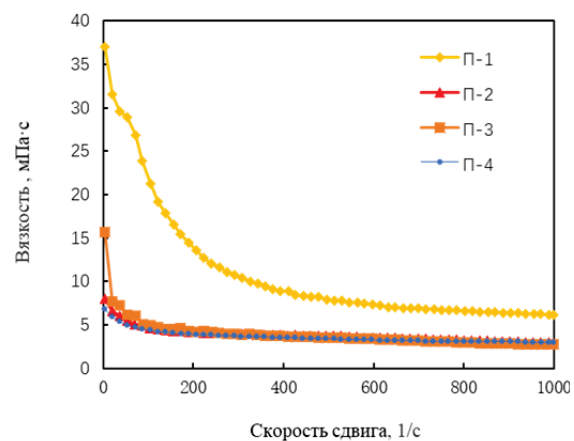


Рис. 2. Связь между вязкостью и скоростью сдвига

Fig. 2. Relationship between viscosity and shear rate

Тонкие и длинные макромолекулы полимера одновременно проходят через несколько слоев жидкости с разной скоростью потока, разница в скорости движения каждой части макромолекулы становится больше, активность ориентации молекул усиливается и вязкость вытесняющего агента значительно уменьшается.

Когда скорость сдвига возрастает до определенной степени, большая часть сетевой структуры вытесняющего агента имеет преимущественно линейную структуру, а влияние эффекта сдвига на нее становится меньше и вязкость полимерного раствора практически не изменяется.

Вязкость полимерного раствора П-1 всегда выше, чем вязкость других трех полимерных растворов при равной скорости сдвига. Это связано с ассоциацией между молекулами полимера раствора П-1 и образованием сетевой структуры, что приводит к более высокой вязкости, чем вязкость полимерных растворов П-2, П-3 и П-4. Из сравнения полимеров П-3 и П-4 следует, что вязкость раствора П-4 всегда меньше, чем вязкость полимерного раствора П-3. Это связано с тем, что в растворе полимера П-4 протекают реакции внутримолекулярного сшивания между молекулами полимера и катионами Sr^{3+} и образуется более четкая локальная сетевая структура и вязкость полимерного раствора П-4 становится меньше, чем вязкость полимерного раствора П-3.

Фильтрационные характеристики. Характеристики фильтрации полимерных растворов и полимерных гелей обычно оценивают по коэффициенту сопротивления и коэффициенту остаточного сопротивления, которые являются техническими индикаторами, описывающими количество удерживания химического вытесняющего агента в пористой среде и обычно представляют символами F_R и F_{RR} . Определение коэффициентов F_R и F_{RR} проводили по следующим формулам [19]:

$$F_R = \frac{\partial P_2}{\partial P_1}, \quad (1)$$

$$F_{RR} = \frac{\partial P_3}{\partial P_1}, \quad (2)$$

где ∂P_1 – перепад давления в процессе заводнения; ∂P_2 – перепад давления в процессе полимерного заводнения; ∂P_3 – перепад давления в процессе последующего заводнения. Скорость нагнетания вышеуказанного процесса 0,3 мл/мин, а объем нагнетания жидкости в процессе полимерного заводнения и последующего заводнения 4PV...5PV (PV – поровый объем керна).

Когда полимерный раствор и полимерный гель проходят через поры породы, соотношение между давлением нагнетания и объемом нагнетания PV, коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления отражают их уровни удерживания в пористой среде, которые представляют собой совместимость между растворами полимера и полимерного геля и порами породы.

Результаты определения коэффициента сопротивления полимерного раствора (F_R) и коэффициента остаточного сопротивления (F_{RR}) показаны в табл. 4. Взаимосвязь между давлением нагнетания и кратным числом порового объема нагнетания показана на рис. 3.

Таблица 4. Коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления

Table 4. Resistance coefficient and residual resistance coefficient

Полимеры Polymers	Концентрация (мг/л) Concentration (mg/L)	Вязкость (мПа·с) Viscosity (mPa·s)	Проницаемость K_g (10^{-3} мкм ²) Permeability K_g (10^{-3} μm ²)	Коэффициент сопротивления Resistance coefficient	Коэффициент остаточного сопротивления Residual resistance coefficient
П-1 P-1	800	15,5	64,0	130,7	56,7
П-2 P-2		6,6	63,0	17,2	5,9
П-3 P-3		6,5	64,1	27,9	14,3
П-4 P-4		6,1	65,2	305,0	266,5

Из табл. 4 и рис. 3 следует, что тип полимера влияет на коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления. Сравнение полимеров П-1, П-2 и П-3 показывает, что коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления полимера П-1 больше, чем у полимеров П-2 и П-3.

Это связано с тем, что молекулы солеустойчивого полимера П-1 образуют агрегаты сетевой структуры путем межмолекулярной ассоциации молекул полимера, что приводит к плохой совместимости с порами керна. Дальнейший анализ показал, что тип вытесняющего агента также влияет на коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления. По сравнению с полимерным раствором П-3, вязкость полимерного геля П-4 низкая (меньше на 0,4 мПа·с), однако коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления полимера П-4 значительно больше.

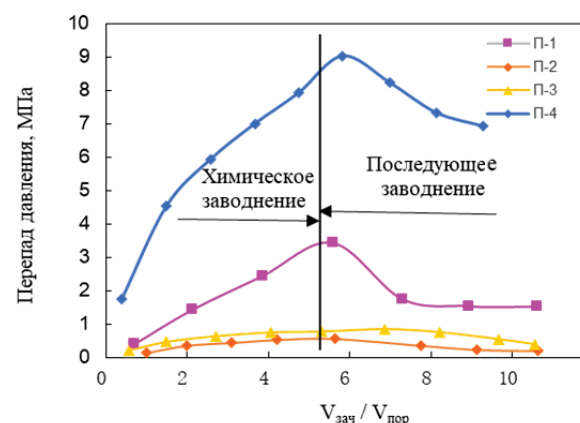


Рис. 3. Зависимость перепада давления от относительного объема закачки жидкости $V_{зач}/V_{пор}$

Fig. 3. Dependence of relative pressure drop and volume of injection fluid $V_{зач}/V_{пор}$

Это связано с тем, что в полимерном растворе протекают реакции внутримолекулярного сшивания молекул полимера и катионов Sr^{3+} , что приво-

дит к значительному увеличению удерживания раствора полимера и значительному увеличению сопротивления прокачиванию и давлению нагнетания.

Из рис. 4 следует, что давление нагнетания полимерного геля П-4 значительно выше, чем у полимерных растворов. Результаты определения коэффициента сопротивления полимерного раствора (F_R) и коэффициента остаточного сопротивления (F_{RR}) полимерного геля П-4 показаны в табл. 5. Взаимосвязь между давлением нагнетания и кратным числом порового объема нагнетания показаны на рис. 4.

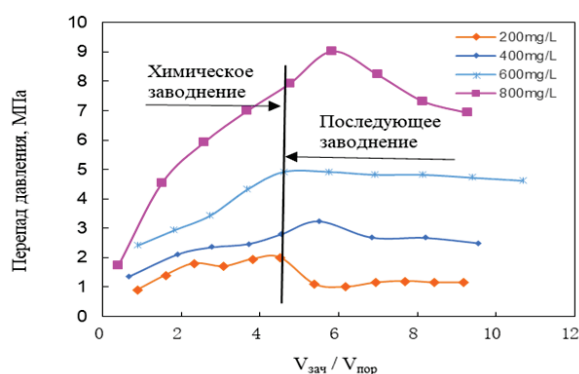


Рис. 4. Зависимость перепада давления от относительного объема закачки жидкости $V_{зач}/V_{пор}$

Fig. 4. Dependence of relative pressure drop and volume of injection fluid $V_{зач}/V_{пор}$

Из табл. 5 и рис. 4 следует, что концентрация полимерного геля сильно влияет на коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления.

Таблица 5. Коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления ($Kg=60 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$)

Table 5. Resistance coefficient and residual resistance coefficient ($Kg=60 \cdot 10^{-3} \text{ μm}^2$)

Номер эксперимента Experiment number	Концентрация (мг/л) Concentration (mg/L)	Вязкость (мПа·с) Viscosity (mPa·s)	Коэффициент сопротивления Resistance coefficient	Коэффициент остаточного сопротивления Residual resistance coefficient
1	200	2,7	76,9	44,2
2	400	4,1	107,7	96,2
3	600	5,4	217,2	193,2
4	800	6,1	305,0	266,5

В тех же условиях проницаемости керна коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления возрастают с увеличением концентрации полимерного геля. Когда концен-

трация полимерного геля П-4 превышает 400 мг/л, давление нагнетания, коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления значительно возрастают, полимерные молекулярные агрегаты П-4 плохо совместимы с порами породы и даже вызывают блокировку. Поэтому необходимо, чтобы концентрация полимерного геля П-4 в нефтевытесняющем агенте на месторождении Туха была не выше 400 мг/л.

Заключение

Таким образом, степень минерализации пластовой воды оказывает значительное влияние на вязкость растворов полимеров. В связи с тем, что в частично деминерализованной воде предварительно были удалены ионы кальция и магния, полимеры обладают хорошей растворимостью и способностью к увеличению вязкости растворов. С увеличением концентрации вытесняющего агента вязкость растворов возрастает, деструкция полимеров вызывает значительное снижение вязкости растворов вытесняющих агентов. Из-за высокой степени минерализации частично деминерализованной воды большое количество молекул NaCl окружают молекулярный скелет полимера вытесняющего агента. Макромолекулы полимера П-1 имеют очень тонкую, преимущественно двухмерную сетевую структуру. Макромолекулы полимеров П-2 и П-3 имеют пространственную трехмерную сетевую структуру, в которой некоторые полимерные макромолекулярные цепи частично разорваны и за счет этого сетевая структура полимеров является дефектной. По сравнению с полимером П-3, трехмерная сетевая структура полимерного макромолекулярного фрагмента П-4 имеет более четкое строение. Из сравнения физико-химических свойств полимеров П-1, П-2 и П-3 следует, что коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления для полимера П-1 больше, чем для полимеров П-2 и П-3. Это обусловлено тем, что молекулы солеустойчивого полимера П-1 образуют фрагменты сетевой структуры вследствие межмолекулярной ассоциации, которая приводит к плохой совместимости с порами керна, а коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления для полимера П-4 наибольшие. Это связано с тем, что в полимерном растворе прошла реакция внутримолекулярного сшивания макромолекул полимера П-4 и катионов Cr^{3+} , которая приводит к значительному увеличению удерживания раствора полимера, фильтрационного сопротивления, давления нагнетания и к повышению нефтеотдачи пластов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Algharaib M., Alajmi A., Gharbi R. Improving polymer flood performance in high salinity reservoirs // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2014. – V. 115. – P. 17–23.
2. Standnes D. C., Skievrak I. Literature review of implemented polymer field projects // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2014. – V. 122. – P. 761–775.
3. Кувшинов И.В., Кувшинов В.А., Алтунина Л.К. Применение термотропных композиций для повышения нефтеотдачи // *Нефтяное хозяйство*. – 2017. – № 1. – С. 44–47.
4. Нажису, Ерофеев В.И., Исследование и применение комплексной технологии заводнения для повышения нефтеотдачи пластов // *Успехи современного естествознания*. – 2017. – № 10. – С. 96–100.
5. Das B.M., Gogoi S.B., Mech D. Micellar-polymer for enhanced oil recovery for Upper Assam Basin // *Resource-Efficient Technologies*. – 2017. – V. 3. – P. 82–87.
6. Bai B., Zhou J., Yin M. A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control // *Petroleum exploration and development*. – 2015. – V. 42. – № 4. – P. 481–487.
7. Манжай В.Н., Поликарпов А.В., Рождественский Е.А. Применение нефтерастворимых полимеров для повышения нефтеотдачи пластов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2017. – Т. 328. – № 12. – С. 29–35.
8. Rahimi S., Habibian M., Salehi M.B. Effect of polymer molar mass and montmorillonite content on polymer flooding using a glass micromodel // *Applied Clay Science*. – 2018. – V. 163. – P. 186–195.
9. Preparation and use of hydrophobically associating polymer gelling fluid for water injectivity profile modification in high temperature and high salinity reservoirs / H. Chen, S. Zhang, Y. Chu, H. Yang, F. Liu // *Oilfield Chemistry*. – 2004. – V. 21. – № 4. – P. 343–346.
10. Research advances in profile control and oil displacement agents for high temperature and high salinity reservoirs / H. He, Y. Wang, G. Wang, Z. Qi, K. Kan // *Oilfield Chemistry*. – 2012. – V. 29. – № 3. – P. 375–379.
11. Composite profile control system of secondary crosslinking gels and polymer microspheres for low permeability reservoir / S. Qin, J. Wang, C. Ni, F. Wu, J. Chen, Y. Zhang // *Xinjiang Petroleum Geology*. – 2016. – V. 37. – № 1. – P. 69–73.
12. Study on polymer nanosphere HP-2 system used in high temperature and high salinity reservoirs / Y. Ju, G. Xu, L. Tie, Y. Jia, J. Yang // *Journal of Liaoning Shihua University*. – 2018. – V. 38. – № 4. – P. 31–35.
13. Study on oil-displacing agent of anti-high temperature and high salinity polymer in Ecuador Oriente oil field / J. Wang, Z. Fu, Y. Zhao, T. Zhuang // *Oilfield Chemistry*. – 2014. – V. 31. – № 1. – P. 82–85.
14. Stability research of polymer/crosslinker gelling systems under high temperature and high salinity condition / Y. Hai, C. Lv, M. Cui, Z. Tan, G. Zhou, S. Zhang // *Oilfield Chemistry*. – 2016. – V. 33. – № 4. – P. 682–686.
15. Combination flooding technology used in high-temperature, high-salinity heavy oil reservoirs of Shengli oilfield / J. Shi, X. Cao, H. Wang, S. Guo, X. Xia // *Special oil and gas reservoirs*. – 2018. – V. 25. – № 4. – P. 129–133.
16. Lu X., Gao Z., Yan W. Experimental study of factors influencing permeability of artificial core // *Petroleum Geology – Oilfield Development in Daqing*. – 1994. – V. 13. – № 4. – P. 53–55.
17. Analysis of reservoir applicability of hydrophobically associating polymer / K. Xie, X. Lu, Q. Li, W. Jiang, Q. Yu // *SPE Journal*. – 2016. – V. 21. – № 1. – P. 1–9.
18. Analysis of dynamic imbibition effect of surfactant in micro cracks in reservoir with high temperature and low permeability / K. Xie, X. Lu, H. Pan, D. Han, G. Hu, J. Zhang, B. Zhang, B. Cao // *SPE Production & Operations*. – 2018. – V. 33. – № 3. – P. 596–606.
19. Influence of rock pores on gel-forming of amphiphilic polymer gel / J. Liu, X. Lu, Y. Zhou, S. Hu, B. Xue // *Journal of China University of Petroleum*. – 2014. – V. 38. – № 2. – P. 171–179.
20. Performance of hydrophobic associating water-solute polymer/surfactant system / W. Cao, X. Lu, X. Su, H. Yang, J. Zhang // *Oilfield Chemistry*. – 2016. – V. 33. – № 2. – P. 305–315.
21. Study on influence factors of the initial viscosity of HPAM solution / X. Zhao, Z. Wang, G. Qiu, Y. Xin, J. Ni // *Chemical engineering of oil & gas*. – 2009. – V. 38. – № 3. – P. 231–234.
22. Effects of salinity on gelation behavior and rheological properties of organic chromium/HPAM weak gels / X. Zhao, L. Zhang, M. Yang, L. Liu, Q. She // *Oilfield Chemistry*. – 2016. – V. 33. – № 3. – P. 431–436.

Поступила 08.02.2019 г.

Информация об авторах

Нажису, аспирант отделения нефтегазового дела Школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ерофеев В.И., доктор технических наук, профессор отделения нефтегазового дела Школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Лу Сянго, доктор технических наук, профессор Института нефтегазового дела Северо-Восточного нефтяного университета.

Лу Цзиньлун, магистр ключевой лаборатории Министерства образования по увеличению нефтеотдачи пластов Института нефтегазового дела Северо-Восточного нефтяного университета.

Ван Сяоянь, инженер Научно-исследовательского инженерно-технологического института нефтяного месторождения Туха.

Чжан Лидонг, инженер Научно-исследовательского инженерно-технологического института нефтяного месторождения Туха.

UDC 622.276

THE EFFECT OF LAYER WATER MINERALIZATION ON PHYSICAL CHEMICAL AND FILTRATION CHARACTERISTICS OF POLYMERIC SOLUTIONS AND GELS FOR INCREASING OIL RECOVERY

Narisu¹,
Narisu33@126.com

Vladimir I. Erofeev¹,
erofeevvi@mail.ru

Lu Xiangguo²,
luxiangg2003@aliyun.com

Lv Jinlong²,
1461284070@qq.com

Wang Xiaoyan³,
wurihan3668@163.com

Zhang Lidong³,
1052287742@qq.com

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

² Northeast Petroleum University,
199, Razvitiya street, Daqing, 163000, China.

³ Tuha Oilfield Engineering and Technology Research Institute,
67, Osvobozhdeniya street, Shanshan, 838202, China.

Relevance. In recent years, polymer flooding technologies have been widely used in exploitation of oil and gas fields, especially in the later stages of field development. However, when operating reservoirs with elevated temperature of more than 70–80 °C and a high degree of salinity of formation water, many polymeric oil-displacing agents undergo rapid degradation, which leads to decrease in the level of hydrocarbon production. In this regard, one of the important problems is the creation and development of thermo- and salt-resistant polymeric materials and compositions based on them to increase the production of hydrocarbons in the oil and gas fields.

The main aim of the research is to investigate the effect of formation water salinity on the physicochemical and filtration characteristics of polymer solutions and gels to enhance oil recovery.

Methods. Viscosity of the polymer solutions and polymer gel were determined on Brookfield DV-II viscometer; shape and size of the polymer particles and polymer gel were studied on Hitachi S-400N scanning electron microscope; polymer size of molecular tangle D_h was measured on a wide-angle dynamic/static light scattering system Brookhaven BI-200SM (Brookhaven Instruments Cop., USA); physical modeling of fluid filtration at reservoir conditions was carried out on the filtration unit; determination of viscoelasticity and rheological properties of polymer solutions and gels was studied using a rheometer Harkn 10.

Results. The degree of mineralization of formation water has a significant effect on the viscosity of polymer solutions. Due to the fact that calcium and magnesium ions were preliminarily removed in partially demineralized water, the polymers have good solubility and the ability to increase the viscosity of the solutions. With increasing concentration of displacing agent, the viscosity of the solutions increases. Destructive effects of salts of formation water on polymers cause a significant decrease in viscosity of solutions of displacing agents. Due to the high degree of mineralization of partially demineralized water, a large amount of sodium chloride ions surround the molecular skeleton of the polymer of the displacing agent. The macromolecules of polymer P-1 have a predominantly two-dimensional network structure. The macromolecules of polymers P-2 and P-3 have a predominantly spatial three-dimensional network structure, in which some polymer molecular chains are broken and the network structure of polymers is defective. Compared with polymer P-3, the three-dimensional network structure of the polymer molecular aggregate P-4 has a clearer spatial structure. Comparing the physico-chemical properties of polymers P-1, P-2 and P-3, it follows that the coefficient of resistance and the coefficient of residual resistance for polymer P-1 are greater than for polymers P-2 and P-3. This is due to the fact that the salt-resistant polymer P-1 forms aggregates of the network structure due to intermolecular association, which leads to poor compatibility with core pores, and the resistance coefficient and residual resistance coefficient for polymer P-4 are the greatest the polymer mixture underwent reactions of intramolecular crosslinking of polymer molecules and Cr^{3+} cations, which led to a significant increase in the retention of the polymer solution, filtration resistance, injection pressure and to enhance oil recovery.

Key words:

Polymer, polymer gel, rheological properties, viscoelasticity, molecular coil size, resistance coefficient.

REFERENCES

1. Algharib M., Alajmi A., Gharbi R. Improving polymer flood performance in high salinity reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014, vol. 115, pp. 17–23.
2. Standnes D.C., Skievra I., Literature review of implemented polymer field projects. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014, vol. 115, pp. 761–775.
3. Kuvshinov I.V., Kuvshinov V.A., Altunina L.K. Field experience of thermotropic compositions application for enhanced oil recovery. *Oil industry*, 2017, no. 1, pp. 44–47. In Rus.
4. Narisu, Erofeev V.I., Investigation and application of integrated technology of the plant for improvement of petroleum oil refining. *Advances in current natural sciences*, 2017, no. 10, pp. 96–100. In Rus.
5. Das B.M., Gogoi S.B., Mech D. Micellar-polymer for enhanced oil recovery for Upper Assam Basin. *Resource-Efficient Technologies*, 2017, vol. 3, pp. 82–87.
6. Bai B., Zhou J., Yin M., A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control. *Petroleum exploration and development*, 2015, vol. 42, no. 4, pp. 481–487.
7. Manzhay V.N., Polikarpov A.V., Rozhdestvensky E.A. Application of oil-soluble polymers for increasing petroleum oil refining. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 12, pp. 29–35. In Rus.
8. Rahimi S., Habibian M., Salehi M.B. Effect of polymer molar mass and montmorillonite content on polymer flooding using a glass micromodel. *Applied Clay Science*, 2018, vol. 163, pp. 186–195.
9. Chen H., Zhang S., Chu Y., Yang H., Liu F. Preparation and use of hydrophobically associating polymer gelling fluid for water injectivity profile modification in high temperature and high salinity reservoirs. *Oilfield Chemistry*, 2004, vol. 21, no. 4, pp. 343–346.
10. He H., Wang Y., Wang G., Qi Z., Kan K. Research advances in profile control and oil displacement agents for high temperature and high salinity reservoirs. *Oilfield Chemistry*, 2012, vol. 29, no. 3, pp. 375–379.
11. Qin S., Wang J., Ni C., Wu F., Chen J., Zhang Y., Composite profile control system of secondary crosslinking gels and polymer microspheres for low permeability reservoir. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2016, vol. 37, no. 1, pp. 69–73.
12. Ju Y., Xu G., Tie L., Jia Y., Yang J. Study on polymer nanosphere HP-2 system used in high temperature and high salinity reservoirs. *Journal of Liaoning Shihua University*, 2018, vol. 38, no. 4, pp. 31–35.
13. Wang J., Fu Z., Zhao Y., Zhuang T. Study on oil-displacing agent of anti-high temperature and high salinity polymer in Ecuador Oriente oil field. *Oilfield Chemistry*, 2014, vol. 31, no. 1, pp. 82–85.
14. Hai Y., Lv C., Cui M., Tan Z., Zhou G., Zhang S. Stability research of polymer/crosslinker gelling systems under high temperature and high salinity condition. *Oilfield Chemistry*, 2016, vol. 33, no. 4, pp. 682–686.
15. Shi J., Cao X., Wang H., Guo S., Xia X. Combination flooding technology used in high-temperature, high-salinity heavy oil reservoirs of Shengli oilfield. *Special oil and gas reservoirs*, 2018, vol. 25, no. 4, pp. 129–133.
16. Lu X., Gao Z., Yan W. Experimental study of factors influencing permeability of artificial core. *Petroleum Geology – Oilfield Development in Daqing*, 1994, vol. 13, no. 4, pp. 53–55.
17. Xie K., Lu X., Li Q., Jiang W., Yu Q. Analysis of Reservoir Applicability of Hydrophobically Associating Polymer. *SPE Journal*, 2016, vol. 21, no. 1, pp. 1–9.
18. Xie K., Lu X., Pan H., Han D., Hu G., Zhang J., Zhang B., Cao B. Analysis of dynamic imbibition effect of surfactant in micro cracks in reservoir with high temperature and low permeability. *SPE Production & Operations*, 2018, vol. 33, no. 3, pp. 596–606.
19. Liu J., Lu X., Zhou Y., Hu S., Xue B. Influence of rock pores on gel-forming of amphiphilic polymer gel. *Journal of China University of Petroleum*, 2014, vol. 38, no. 2, pp. 171–179.
20. Cao W., Lu X., Su X., Yang H., Zhang J. Performance of hydrophobic associating water-solute polymer/surfactant system. *Oilfield Chemistry*, 2016, vol. 33, no. 2, pp. 305–315.
21. Zhao X., Wang Z., Qiu G., Xin Y., Ni J. Study on influence factors of the initial viscosity of HPAM solution. *Chemical engineering of oil & gas*, 2009, vol. 38, no. 3, pp. 231–234.
22. Zhao X., Zhang L., Yang M., Liu L., She Q. Effects of salinity on gelation behavior and rheological properties of organic chromium/HPAM weak gels. *Oilfield Chemistry*, 2016, vol. 33, no. 3, pp. 431–436.

Received: 8 February 2019.

Information about the authors

Narisu, post-graduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Vladimir I. Erofeev, Dr. Sc., Academician of RANS, professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Lu Xiangguo, Dr. Sc., professor, Northeast Petroleum University.

Lv Jinlong, graduate student, Northeast Petroleum University.

Wang Xiaoyan, engineer, Tuha Oilfield Engineering and Technology Research Institute.

Zhang Lidong, engineer, Tuha Oilfield Engineering and Technology Research Institute.

УДК 622.279.8

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКЕ ГАЗА

Ишмурзин Абубакир Ахмадуллович¹,
ishmurzin36@mail.ru

Махмутов Рустам Афраильевич²,
r.mahmutov@mail.ru

Мияссаров Руслан Фуарисович¹,
m-rus_9090@mail.ru

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

² Уфимский государственный нефтяной технический университет в г. Салават,
Россия, 453250, г. Салават, ул. Губкина, 22 Б.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью повышения эффективности выделения ценных компонентов из природного газа в промысловых условиях. Существующие технологии подготовки газа газоконденсатных месторождений характеризуются низкой степенью извлечения пропан-бутановой и этановой фракций. Известно, что природные газы валанжинских и ачимовских отложений содержат большое количество необходимых для нефтехимической продукции компонентов. Промысловая подготовка природного газа газоконденсатных месторождений обычно базируется на технологии низкотемпературной сепарации, где извлечение жидких углеводородов из потока газа происходит путем снижения температуры дросселированием с последующим разделением газовой и жидкой фаз в самостоятельных сепараторах. Технология имеет низкий КПД и ограничена зависимостью от высоких давлений. Рассматривается вопрос дооснащения установок комплексной подготовки газа малогабаритным высокопроизводительным оборудованием, обеспечивающим глубокое охлаждение среды и одновременное разделение на компоненты.

Цель: теоретическое исследование особенностей высокоскоростных процессов подготовки природного газа, провести численный эксперимент, в ходе которого установить влияние основных параметров оборудования на эффективность отделения высокомолекулярных составляющих от метана.

Объекты: установки комплексной подготовки газа газоконденсатных месторождений, среднестатистические значения состава газа, критических параметров и производных величин, которые соответствуют условиям северных месторождений.

Методы: построение математической модели, учитывающей компонентный состав газа, определение распределения температуры, давления, скорости, плотности и числа Маха газа в высокоскоростном сепараторе с разделением на компоненты.

Результаты. Предложена технология получения более низких температур, необходимых для комплексной подготовки газа газоконденсатных месторождений. Она реализована на базе газодинамической высокоскоростной технологии с применением трубки Ранка–Хилша и сопла Лавала. Установлены расчетные зависимости извлечения пропан-бутановой и этановой фракций от достигаемых низких температур.

Ключевые слова:

Природный газ, степень извлечения фракций, низкотемпературный сепаратор, охлаждение газа, трубка Ранка–Хилша, сопло Лавала.

Введение

Попутный нефтяной газ (ПНГ) и природный газ (ПГ), добываемые из недр Земли представляют собой смесь углеводородов метанового ряда. В общем объеме добываемого газа большая часть приходится на метан. Ресурсов использования этана, пропана, бутана и более тяжелых углеводородов значительно больше. Поэтому все газодобывающие страны уделяют большое внимание рациональному целевому использованию данных углеводородов [1, 2].

Находясь в продуктивных пластах газовых месторождений, в зависимости от глубины залегания и термобарических условий, природный газ имеет различный компонентный состав. Обычно с нарастанием глубины и, соответственно, пластового давления изменяется состав газа. Для сеноманского газа характерны глубины 1040–1230 м и содержа-

ние метана в пластовом флюиде более 98 %. Ачимовские залежи расположены в диапазоне 3370–3800 м, содержание метана в пластовом газе в них составляет менее 80 %, а содержание этановой фракции свыше 8 %.

В газовой отрасли промышленную подготовку газа газоконденсатных месторождений осуществляют по технологии низкотемпературной сепарации (НТС). Процесс извлечения газового конденсата базируется на снижении температуры потока с последующим разделением газовой и жидкой фаз в самостоятельных сепараторах. Технология имеет низкий КПД и ограничена зависимостью от высоких давлений [3–6]. В качестве источников производства холода используют дроссель, эжектор, турбодетандерный агрегат и другие устройства. Степень извлечения индивидуальных компонентов отражена на рис. 1.

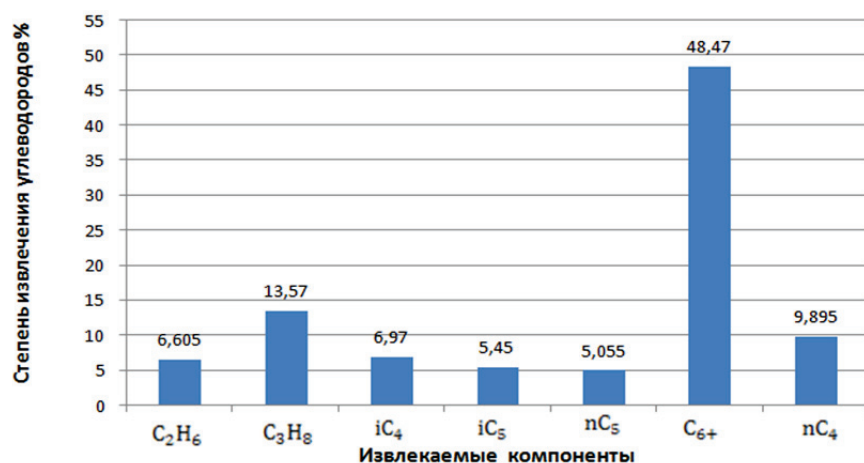


Рис. 1. Степень извлечения индивидуальных компонентов

Fig. 1. Degree of extraction of individual components

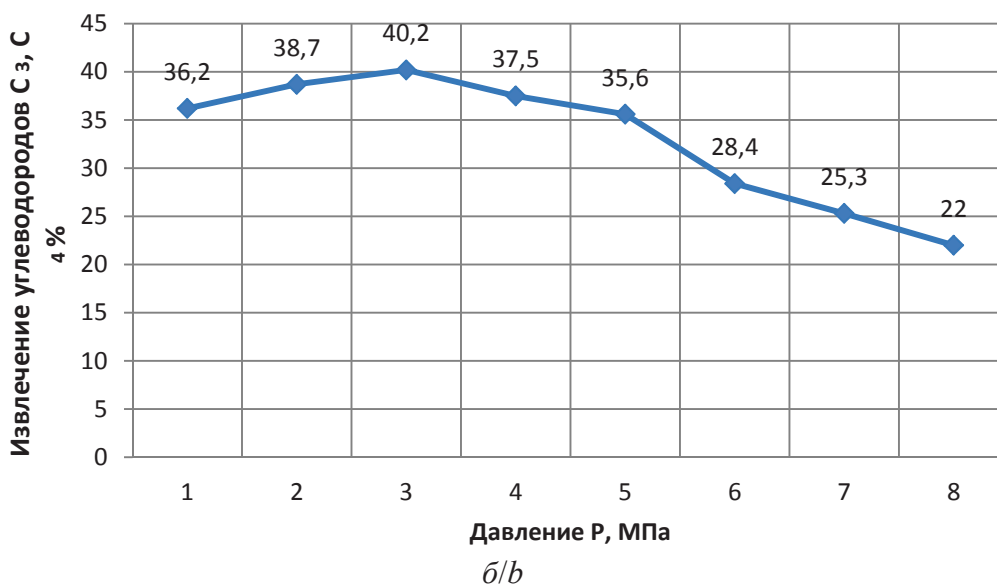
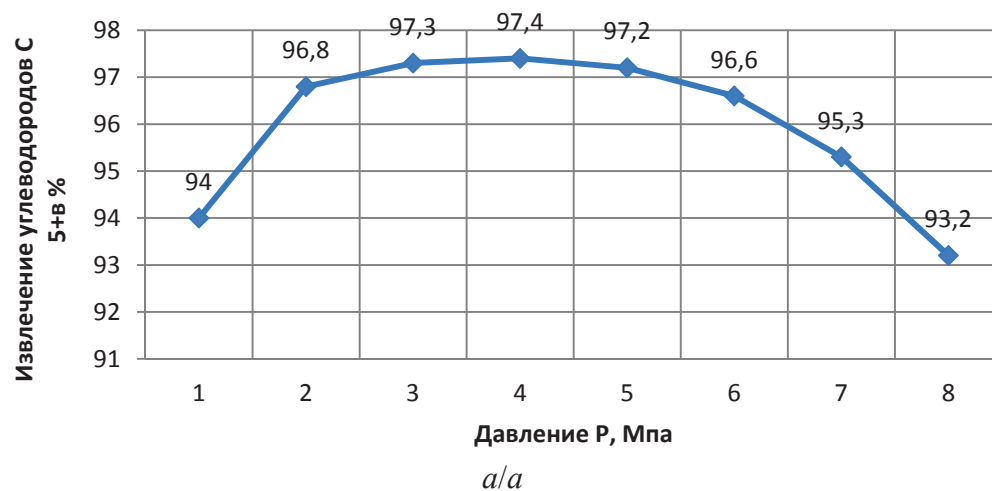


Рис. 2. Зависимость степени извлечения углеводов: а) C_{5+} ; б) C_3-C_4 , от термобарических параметров

Fig. 2. Dependence of degree of extraction of hydrocarbons: a) C_{5+} ; b) C_3-C_4 , on thermobaric parameters

Обеспечение максимального содержания ценных углеводов, перешедших в жидкую фазу, характеризует эффективность технологической схемы НТС. Степень извлечения углеводов C_{5+} и C_3-C_4 на температурном уровне минус 30°C отражена на рис. 2, а, б.

Относительно низкий уровень извлечения углеводов обусловлен температурным уровнем -30°C , достигаемым при применении процесса НТС.

Постановка вопроса

Проведенный анализ различных вариантов низкотемпературной сепарации показал, что достичь полного извлечения углеводов C_{3+} возможно лишь на температурном уровне -90°C , а этана при данной температуре газоразделения извлекается до 90 % [6–8]. Для создания столь низких температур необходимо использование внешних холодильных циклов. В настоящее время в низкотемпературных процессах применяются технологические схемы с внешним холодильным циклом, когда в качестве холодопроизводящего элемента используется хладагенты. Холодильная установка представляет собой самостоятельный технологический объект с собственной инфраструктурой, с довольно сложной системой хранения хладагента, что требует значительного увеличения площади промысла. В итоге, если оснастить установки комплексной подготовки газа (УКПГ) северных месторождений таким оборудованием, они превратятся почти в полноценный газоперерабатывающий завод (ГПЗ) и эксплуатация данной установки в условиях промысла сильно усложнится, а стоимость дооснащения достигнет «астрономических цифр».

Углеводороды, не перешедшие в жидкую фазу на установке НТС, остаются в товарном газе, поступающем в магистральный газопровод. Согласно СТО Газпром 3.1–2–004–2008, эти углеводороды относятся к прямым потерям газодобывающей организации [3]. Обеспечение минимального остаточного содержания в газе высокомолекулярных составляющих является одной из основных задач при разработке технологических схем промысловой подготовки газа уже на стадии предпроектных работ [5].

На сегодняшний день 80 % российского этана производится на Оренбургском гелиевом заводе. Прежде всего перерабатываемый природный газ, а это 15 млрд м^3 в год, превращается в жидкость с температурой ниже -100°C , и затем полученная жидкость подвергается многостадийному разделению, в процессе которого выделяют ценные компоненты. Как показывают исследования, наращивание производства этана – энергозатратный процесс. К примеру, Оренбургский гелиевый завод в год потребляет свыше миллиарда киловатт-часов электроэнергии. Поэтому особую актуальность приобретает разработка технологии достижения низкой температуры относительно небольшой ме-

талоемкости оборудования, которая основана на ресурсо- и энергосбережении.

В пользу глубокой промышленной подготовки ПГ можно привести следующий пример. Один газоконденсатный промысел Ямбургского месторождения дает максимальную производительность – 16,5 млрд м^3 газа в год. Поэтому самый крупный газоперерабатывающий завод России, Оренбургский, просто не в состоянии перерабатывать такое количество газа. По этой причине в России перерабатывается всего 7,5 % добываемого ПГ, для сравнения – в США в 2015 г. переработано около 90 % ПГ [4].

Все более востребованной становится задача полного извлечения всех целевых продуктов, входящих в состав газа, и их рациональное целевое использование. Существующие УКПГ, базирующиеся на процессе НТС, основанном на охлаждении газа за счет эффекта Джоуля–Томсона или турбодетандере, не отвечают современным требованиям ресурсо- и энергосбережения. Поэтому важной задачей повышения эффективности подготовки природного газа является создание новой технологии, основанной на высокоскоростных газодинамических процессах.

Принципиальная схема охлаждения газа с использованием высокоскоростного газодинамического сепаратора

Сырой газ от кустов скважин поступает в промысловый сепаратор С-1, где за счет отбойной пластины и действия гравитационных сил из газа отделяется жидкая фаза, которая поступает в разделитель Р-1. Далее все компоненты, находящиеся в газообразном состоянии, поступают в теплообменник Т-1, где охлаждаются до отрицательной температуры и поступают на вход газодинамического сепаратора (рис. 3). Параметры газового потока, подаваемого на вход, должны обеспечивать требуемые значения ускорения, и рассчитываются исходя из законов газодинамики с учетом геометрии сопла. Далее газовая смесь проходит в сопло и в результате адиабатического расширения начинает охлаждаться и переходить в жидкое состояние.

Под действием центробежных сил образовавшиеся капли прижимаются к стенкам сопла и, достигнув кольцевой щели, попадают внутрь корпуса. Выбор места для отбора жидкой фазы каждого из компонентов на основании указанных соотношений повышает эффективность способа. При этом возможно исключить попадание газовой фазы в приемник с жидкой фазой, если на основании расчетов выполнить ширину щели равной толщине пленки жидкой фазы в данном месте.

Основные отличия данной схемы от схем, использующих клапан Джоуля–Томсона или турбодетандер, состоит в том, что в сверхзвуковом сепараторе происходит охлаждение потока и его разделение на газовую и жидкую составляющие в том же аппарате. Технологические же схемы с использованием клапана Джоуля–Томсона предполагают

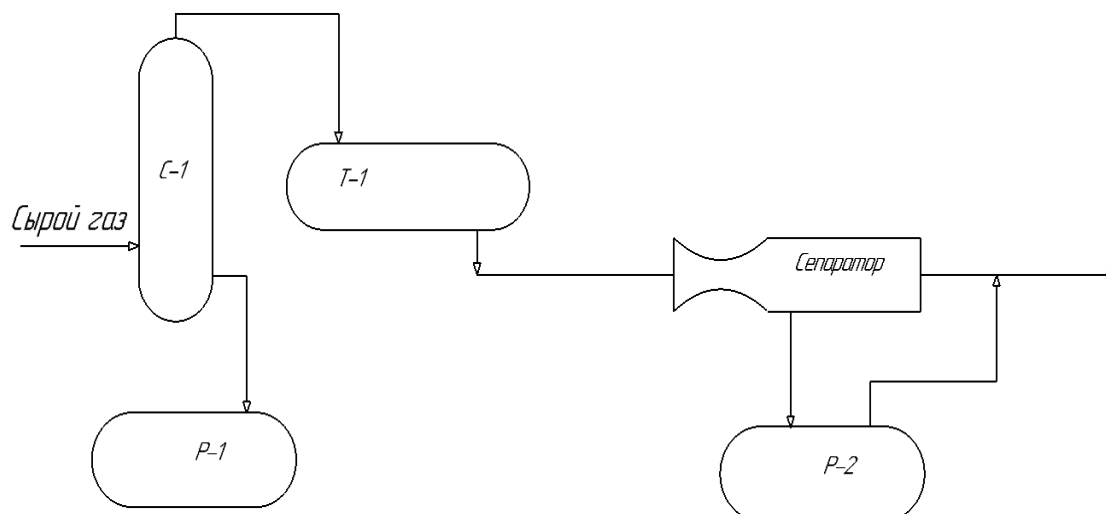


Рис. 3. Схема разделения газов: C-1 – промышленный сепаратор; T-1 – теплообменник; P-1, P-2 – разделители жидкостей

Fig. 3. Gas separation scheme: C-1 is the field separator; T-1 is the heat exchanger; P-1, P-2 are the liquid delimiters

охлаждение газа и его разделение на двухфазный поток как самостоятельные процессы. Другим важным преимуществом технологии газодинамической сепарации, по сравнению с традиционными технологиями, базирующимися, например, на охлаждении газа при его расширении в дроссельном клапане, является возможность обеспечения более низких температур газа в сверхзвуковом потоке при одном и том же перепаде давлений на выходе из устройств.

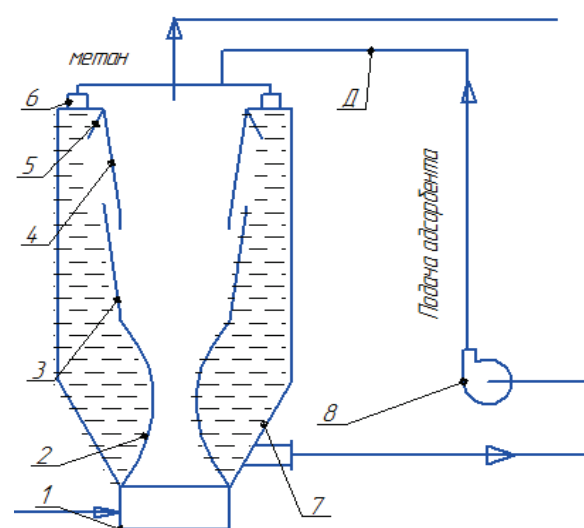


Рис. 4. Установка для извлечения углеводородов в смеси с метаном: 1 – улитка; 2 – сопло Лаваля; 3 – сепарационная секция; 4 – диффузор; 5 – тарелка; 6 – форсунки; 7 – корпус; 8 – насос

Fig. 4. Installation for extraction of hydrocarbons in mixture with methane: 1 is the snail; 2 is the Laval nozzle; 3 is the separation section; 4 is the diffuser; 5 is the plate; 6 are the nozzles; 7 is the body; 8 is the pump

Описание установки охлаждения газа путем совмещения трубки Ранка-Хилша и сопла Лаваля

Принцип действия основан на создании центробежной силы в аппарате при помощи улитки – 1, далее закрученный поток газа поступает в конфузорно-диффузорное сопло Лаваля – 2, в котором при адиабатном расширении в дозвуковой части и прохождении критического участка падают его температура и давление, и увеличивается скорость. За счет достижения низкой температуры в сепарационной секции – 3 происходит ослабление межмолекулярных связей и более тяжелые компоненты отбрасываются к периферии и отбираются посредством кольцевой щели, образованной диффузором – 4 и сепарационной секцией – 3. Далее отделенные углеводороды поступают в межтрубное пространство, куда подается абсорбент через насос – 8, форсунки – 6 и тарелку – 5, для равномерного распределения абсорбента по пространству и выхода насыщенного абсорбента. В качестве абсорбента подобрана смесь нестабильного газового конденсата, это связано с тем, что вещества, близкие по свойствам, хорошо растворяются друг в друге.

Как следует из технологической схемы, охлаждение газа происходит в сопле Лаваля, и одновременно за счет высокоскоростного закручивания происходит температурное разделение на «холодный» и «горячий» потоки. При этом «холодный» поток, выработанный в сопле Лаваля, становится более охлажденным за счет передачи своего тепла «горячему потоку». К тому же за счет закручивания путь движения газа в сопле Лаваля удлиняется и, очевидно, процесс охлаждения газа становится более стабильным. Показатели работы установки близки к характеристикам работы турбодетандера, но при этом увеличивается количество целе-

вых компонентов, перешедших в жидкую фазу. Это связано с тем, что компоненты, входящие в состав нефтяных и природных газов (этан, пропан и др.), имеют различные температуры конденсации. При понижении температуры газа наступает момент, когда один из компонентов (при его парциальном давлении) начинает конденсироваться. Естественно, что первым сконденсируется компонент, температура конденсации которого при его парциальном давлении в данной смеси максимальна. Если предположить равномерное распределение компонентов в исходной смеси, то вначале выпадут в виде конденсата преимущественно компоненты с максимальным значением нормальной температуры конденсации. Углеводородные газы

обладают одной важной особенностью – они растворяются (смешиваются) в углеводородных жидкостях. Поэтому в жидкую фазу переходят не только те компоненты, которые должны конденсироваться при данных значениях температуры и парциального давления, но и другие, даже те, критическая температура которых значительно ниже температуры смеси в данный момент.

Результаты газодинамических расчетов изменения параметров газа по длине сопла Лавала

Проведенные газодинамические расчеты снижения температуры по длине сопла, изменения скорости, давления потока, числа Маха по длине сопла Лавала дали результаты, приведенные на рис. 5–8.

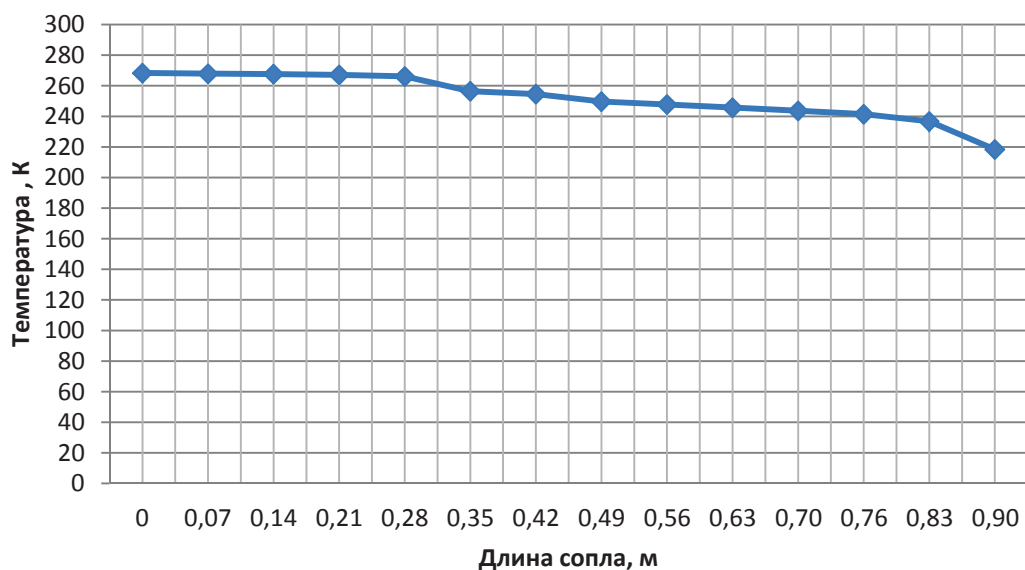


Рис. 5. График изменения температуры по длине сопла Лавала

Fig. 5. Graph of temperature change along the Laval nozzle length

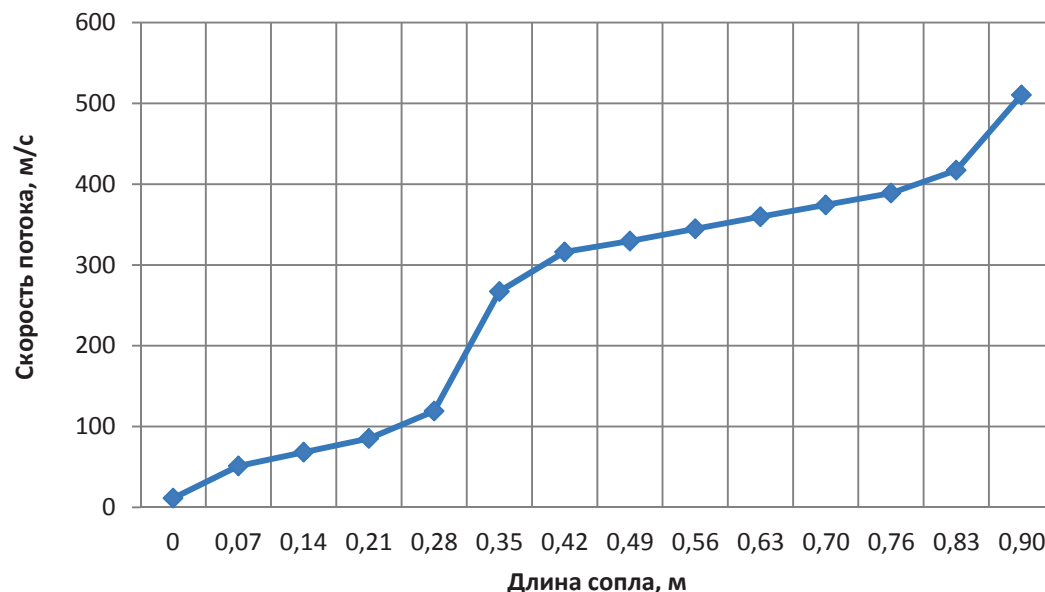


Рис. 6. График изменения скорости по длине сопла Лавала

Fig. 6. Graph of the velocity change along the Laval nozzle length

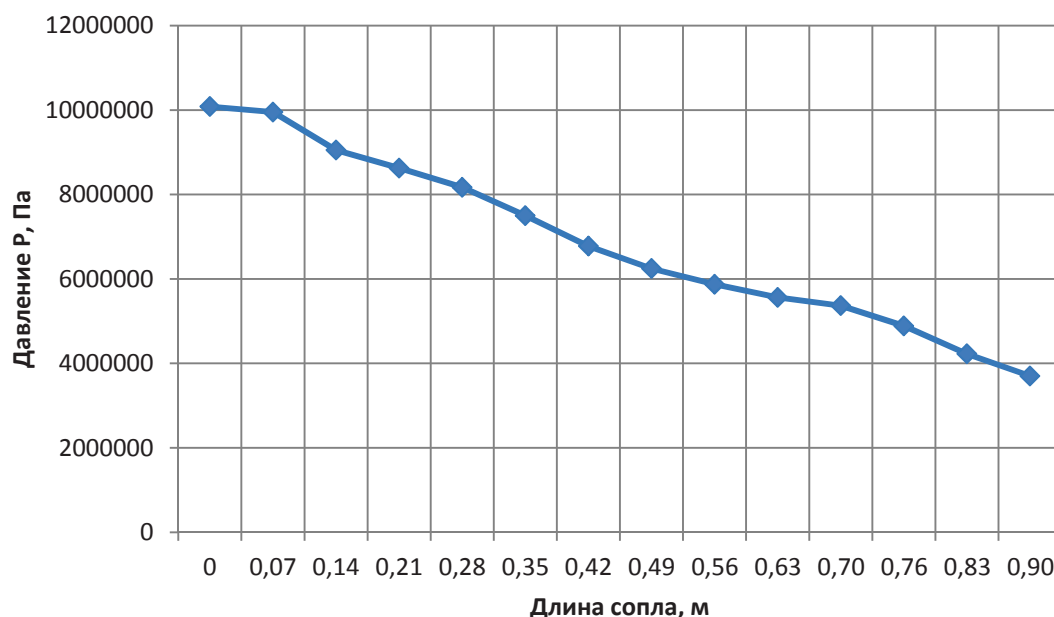


Рис. 7. График изменения давления по длине сопла Лавала

Fig. 7. Graph of pressure change along the Laval nozzle length

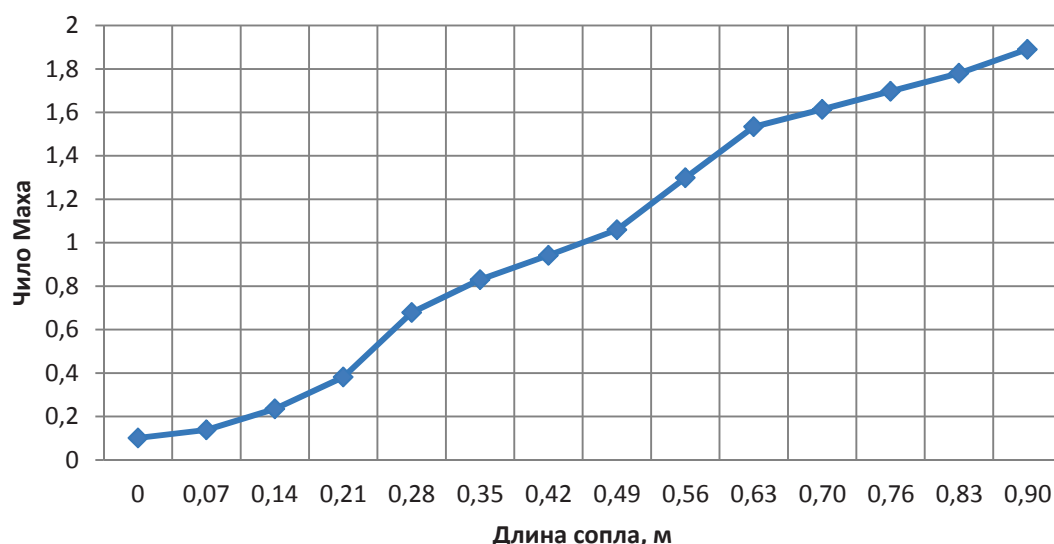


Рис. 8. График изменения числа Маха по длине сопла Лавала

Fig. 8. Graph of changes in Mach number along the Laval nozzle length

Исходные данные: пропускная способность установки рассчитана на переработку 200 млн м³ газа в год. Показатель адиабаты $k=1,35$ при температуре на устье $T=316$ К при следующем составе газа: $\text{CH}_4=93,3$; $\text{C}_2\text{H}_6=4,22$; $\text{C}_3\text{H}_8=1,22$; $\text{C}_4\text{H}_{10}=0,72$; $\text{C}_5\text{H}_{12}=0,15$; $\text{CO}_2=0,72$; $\text{N}_2=0,54$.

Газодинамический расчет был произведен для природного газа применительно к газоконденсатному месторождению. Течение газа в сопле адиабатное, расширение газа происходит без совершения внешней работы и без теплообмена с внешней средой [9, 10]. Пропускная способность установки рассчитана на переработку 200 млн м³ газа в год.

Изменение температуры по длине сопла связано с созданием перепада давления кратностью 2,7.

При таком перепаде давления установлена степень извлечения этановой фракции 36 % (рис. 9), степень извлечения пропан-бутанов составила 74 % (рис. 10).

Таблица. Результаты расчета извлекаемой фракции

Table. Results of calculation of the recoverable fraction

Целевой компонент Target component	Содержание в товарном газе, млн м ³ Content in product gas, million m ³	Извлекаемая часть фракции, тонн Recoverable fraction part, tons
Этан Ethane	84400000	41,322
Пропан-Бутан Propane-Butane	3880000	2,017

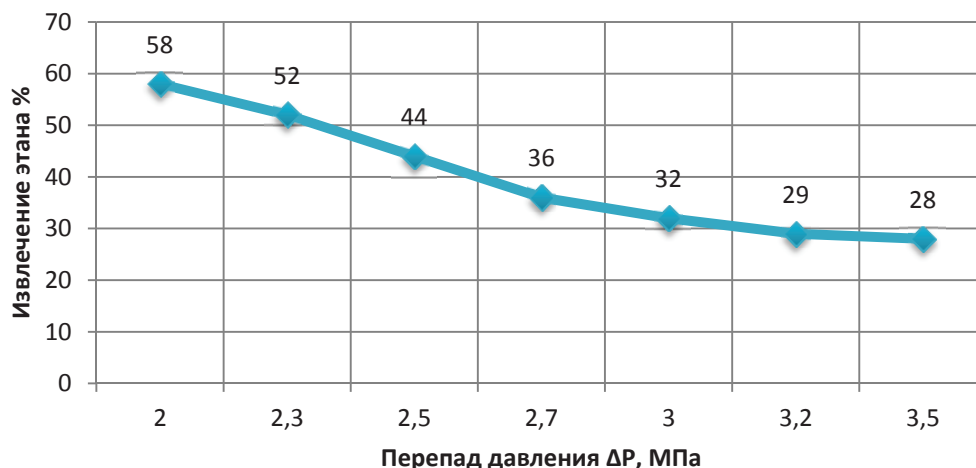


Рис. 9. Зависимость извлечения этановой фракции от перепада давления

Fig. 9. Dependence of ethane fraction extraction on pressure drop

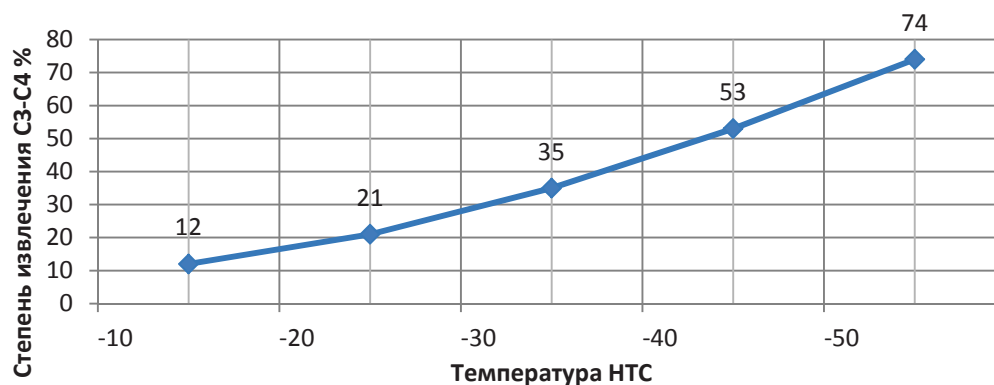


Рис. 10. Степень извлечения пропан-бутановой фракции

Fig. 10. Degree of extraction of propane-butane fraction

Как видно из вышеприведенных расчетов (таблица), при дооснащении УКПГ валанжинских и ачимовских отложений высокоскоростным газодинамическим оборудованием можно извлекать из газа дополнительно 41 т этана и 2 т пропан бутана, при переработке 200 млн м³ природного газа в год. Если учесть, что один газоконденсатный промысел Ямбургского месторождения дает фактическую максимальную производительность 16,5 млрд м³ газа в год, то количество извлеченного этана составит до 3409 т, а пропан бутана – 161 т в год [6].

Несмотря на наличие значительных перспективных ресурсов, вовлечение этана северных месторождений в нефтехимическую переработку сопряжено с проблемой транспортировки к регионам переработки. Если к затратам на дооснащение УКПГ присовокупить возможные вложения в строительство нового трубопровода для этановой фракции, затраты могут достичь довольно внушительных цифр. По этой причине при переработке до 1 млрд м³ газа в год авторами предлагается вариант совместного транспорта насыщенного этаном нестабильного газового конденсата.

В мире широко распространен совместный трубопроводный транспорт нефти и жидкостей с высокой

упругостью паров. Совместная перекачка смеси различных продуктов – от сырой нефти до жидкого этана – ведется по трубопроводу диаметром 200 мм и длиной 352 км, связывающему промыслы в северо-западной части штата Луизиана (США) и нефтеперерабатывающий завод в районе г. Хьюстона. Общая производительность трубопровода 4,3 тыс. м³/сут. Кроме того, по пути в магистраль закачивают в одном из пунктов 79,5 м³/сут этано-пропановой смеси. Хотя упругость паров смеси достигает 1,75 МПа, ее эксплуатация не вызывает затруднений [11, 12].

Опираясь на зарубежный опыт, можно утверждать, транспортировка нестабильного конденсата и этановой фракции не вызовет затруднений, упругость насыщенных паров перекачиваемой смеси составит 1,47 МПа, а количество извлеченного этана составит 205 т в год [6].

Заключение

В статье дано теоретическое обоснование эффективности применения высокоскоростных газодинамических процессов и оборудования для подготовки природного газа газоконденсатных месторождений. Приведены расчеты давления и температуры при совмещении процессов, протекающих

в трубке Ранка–Хилша и сопла Лавала, повышающие эффект снижения температуры.

Существующие УКПП, базирующиеся на процессе низкотемпературной сепарации, основанном на охлаждении газа при падении его давления в дросселе за счет эффекта Джоуля–Томсона с получением температуры охлаждения газа -30°C , не отвечают современным требованиям ресурсо- и энергосбережения при эксплуатации месторождений [13–22]. Степень извлечения пропан-бутановых фракций при этом составляет порядка 20 мас. %, а этан причисляется к категории сухого газа, и по его отделению от метана специальные меры не предусмотрены.

Как показали расчеты, при высокоскоростном закручивании потока газа можно достичь его охлаждения до температуры -50°C , что свидетельствует о возможности более полного извлечения целевых компонентов из газа.

Использованием сверхзвукового сепаратора можно достичь 74 % извлечения пропан-бутановых фракций, к тому же при этом значительно уменьшив габаритные размеры оборудования низкотемпературной сепарации. Полученный показатель составляет трехкратное превышение извлечения пропан-бутановых фракций к существующему состоянию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мияссаров Р.Ф., Ишмурзин А.А., Махмутов Р.А. Метод извлечения этана в смеси с метаном в промышленных условиях путем совмещения трубки Ранка–Хилша и сопла Лавала // Территория «НЕФТЕГАЗ». – 2017. – № 5. – С. 44–47.
2. Берлин М.А. «Неудобный попутчик» // Сфера. Нефть и газ. – 2013. – № 1. – С. 90–92.
3. Прокопов А.В., Истомин В.А., Федулов Д.М. Степень извлечения и остаточное содержание углеводов $\text{C}_{3+\text{в}}$ в газе сепарации газоконденсатных месторождений // НефтеГазХимия. – 2016. – № 2. – С. 64–70.
4. Мияссаров Р.Ф., Ишмурзин А.А., Махмутов Р.А. Увеличение эффективности разделения компонентов природного и попутного нефтяного газа с использованием газодинамических процессов // Инженер-нефтяник. – 2017. – № 2. – С. 64–66.
5. Прокопов А.В., Истомин В.А., Федулов Д.М. Выделение углеводов $\text{C}_{3+\text{в}}$ из газоконденсатной смеси при промышленной подготовке пластового флюида // Вести газовой науки. – 2016. – № 4 (28). – С. 202–206.
6. Мияссаров Р.Ф., Ишмурзин А.А., Махмутов Р.А. Способ выделения из газа этановой фракции и особенности ее транспортировки // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – № 8. – С. 13–15.
7. Сбор и промысловая подготовка газа на северных месторождениях России / А.И. Гриценко, В.А. Истомин, А.Н. Кульков, Р.С. Сулейманов. – М.: Недра, 1999. – 473 с.
8. Лапидус А.Л., Голубева И.А., Жафаров Ф.Г. Первичная переработка углеводородных газов. – М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2004. – 246 с.
9. Baker P.S., Rathcamp W.R. Investigations on the Ranque–Hilsh (vortex) tube. – Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, 1954. – 38 p.
10. Дейч М.Е. Техническая газодинамика. – М.: Госэнергоиздат, 1961. – 669 с.
11. Трубопроводный транспорт нефти и газа. 2 изд. / Р.А. Алиев, В.Д. Белоусов, А.Г. Немудрое, В.А. Юфин, Е.И. Яковлев. – М.: Недра, 1988. – 368 с.
12. Коршак А.А., Нечваль А.М. Проектирование и эксплуатация газонефтепроводов. – СПб.: Недра, 2008. – 488 с.
13. Linderstorm-Lang C.U. Studies on transport of mass and energy in the vortex tube. The significance of the secondary flow and its interaction with the tangential velocity distribution. – Denmark: Riso report, 1971. – 117 p.
14. Cockerill T. Ranque–Hilsh vortex tube: Master thesis. – Cambridge, 1995. – 237 p.
15. Мияссаров Р.Ф., Ишмурзин А.А., Махмутов Р.А. Оборудование низкотемпературной подготовки природного газа газоконденсатных месторождений // Технологии нефти и газа. – 2017. – № 3. – С. 57–61.
16. Jaubert J.-N., Mutelet F. VLE predictions with the Peng–Robinson equation of state and temperature dependent calculated through a group contribution method // Fluid Phase Equilibria. – 2004. – № 224. – P. 285–304.
17. Ahlborn B.K., Gordon J.M. The vortex tube as a classic thermodynamic refrigeration cycle // Journal of applied physics. – 2000. – V. 88. – № 6. – P. 3645–3653.
18. Gao C. Experimental study on the Ranque–Hilsh vortex tube // PhD Study. – Eindhoven, 2005. – 151 p.
19. Fulton C.D. Comments on the vortex tube // J. ASRE Refrigerating Engineering. – 1950. – V. 58. – P. 473–479.
20. Gronner J. Successful experience with vortex tube technology at the cavity storage of RWE Energy // 23rd World Gas Conference. – Amsterdam, 2006. – 11 p.
21. Liu Xingwei, Liu Zhongliang, Li Yanxia. Investigation on Separation Efficiency in Supersonic Separator with Gas-Droplet Flow Based on DPM Approach // Separation Science and Technology. – 2014. – P. 2603–2612.
22. Liu Xingwei, Liu Zhongliang, Li Yanxia. Numerical Study of the High Speed Compressible Flow with Non-Equilibrium Condensation in a Supersonic Separator // Journal of Clean Energy Technologies. – September 2015. – V. 3. – № 5. – P. 360–366.

Поступила 21.05.2018 г.

Информация об авторах

Ишмурзин А.А., доктор технических наук, профессор кафедры машин и оборудования нефтяных и газовых промыслов, Механического факультета Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Махмутов Р.А., кандидат технических наук, ассистент кафедры оборудования предприятий нефтехимии и нефтепереработки, Факультета машин и аппаратов химических производств филиала Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Салават.

Мияссаров Р.Ф., аспирант кафедры технологических машин и оборудования, Механического факультета Уфимского государственного нефтяного технического университета.

UDC 622.279.8

EXTRACTION OF RESIDUAL CONTENT OF HIGH-MOLECULAR HYDROCARBONS DURING FIELD GAS PREPARATION

Abubakir A. Ishmurzin¹,
ishmurzin36@mail.ru

Rustam A. Makhmutov²,
r.mahmutov@mail.ru

Ruslan F. Miyassarov¹,
m-rus_9090@mail.ru

¹ Ufa State Oil Technical University,
1, Cosmonavtov avenue, Ufa, 450062, Russia.

² Salavat branch of Ufa State Oil Technical university,
22 b, Gubkin avenue, Salavat, 453250, Russia.

The relevance of the study is caused by the need to improve the efficiency of the allocation of valuable components from natural gas in field conditions. The existing gas treatment technologies of gas condensate fields are characterized by a low degree of extraction of propane-butane and ethane fractions. It is known that natural gases of the Valanginian and Achimov deposits contain a large number of components necessary for petrochemical products. Field preparation of natural gas of gas condensate fields is usually based on low-temperature separation technology, where the extraction of liquid hydrocarbons from gas stream occurs by reducing the temperature by throttling, followed by separation of gas and liquid phases in independent separators. The technology has low efficiency and is limited by dependence on high pressures. The article deals with the issue of retrofitting gas treatment plants with small-sized high-performance equipment that provides deep cooling of the medium and simultaneous separation into components.

The aim of the work is theoretical study of high-speed processes of natural gas preparation, numerical experiment for establishing the influence of the main parameters of the equipment on efficiency of separation of high-molecular components from methane.

Objects: complex gas treatment plants of gas condensate fields, mean values of gas composition, critical parameters and derivative values of which correspond to the conditions of the Northern fields.

Methods: construction of a mathematical model that takes into account gas component composition, determination of distribution of temperature, pressure, velocity, density and the Mach number of gas in a high-speed separator with separation into components.

Results. The authors have proposed the technology of obtaining lower temperatures required for complex gas treatment of gas condensate fields. It is implemented on the basis of gas-dynamic high-speed technology with the use of the Ranque-Hilsh tube and Laval nozzle. The calculated dependences of extraction of propane-butane and ethane fractions on the achieved low temperatures are established.

Key words:

Natural gas, degree of extraction of fractions, low-temperature separator, gas cooling, Ranque-Hilsh tube, Laval nozzle.

REFERENCES

1. Miyassarov R.F., Ishmurzin A.A., Makhmutov R.A. Method of extraction of ethane mixed with methane in field conditions by combining tube of the Wound – hilsh and nozzle Laval. *Territoriya «NEFTEGAZ»*, 2017, no. 5, pp. 44–47. In Rus.
2. Berlin M.A. «Neudobny poputchik» [«Uncomfortable fellow traveler»]. *Sphere. Oil and gas*, 2013, no. 1, pp. 90–92.
3. Prokopov A.V., Istomin V.A., Fedulov D.M. The degree of recovery and residual hydrocarbon in the gas separation of gas condensate fields. *Oil and gas chemistry*, 2016, no. 2, pp. 64–70. In Rus.
4. Miyassarov R.F., Ishmurzin A.A., Makhmutov R.A. Increasing the efficiency of separation of components of natural and associated petroleum gas with using of gas-dynamic processes. *Petroleum engineering*, 2017, no. 2, pp. 64–66. In Rus.
5. Prokopov A.V., Istomin V.A., Fedulov D.M. The allocation of hydrocarbons C_{3+В} from gas-condensate mixture during the industrial preparation of reservoir fluid. *Keep gas science*, 2016, no. 4 (28), pp. 202–206. In Rus.
6. Miyassarov R.F., Ishmurzin A.A., Makhmutov R.A. Method of discharge from the gas atenolol fraction and its transport. *Oil-refining and petrochemicals*, 2017, no. 8, pp. 13–15. In Rus.
7. Gritsenko A.I., Istomin V.A., Kulkova A.N., Suleymanov R.C. *Sbor i promyslovaya podgotovka gaza na severnykh mestorozhdeniyakh Rossii* [Collection and field preparation of gas on the Northern oil fields of Russia]. Moscow, Nedra Publ., 1999. 473 p.
8. Lapidus A.L., Golubeva I.A., Yafarov F.G. *Pervichnaya pererabotka uglevodorodnykh gazov* [Primary processing of hydrocarbon gases]. Moscow, I.M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas Publ., 2004. 246 p.
9. Baker P.S., Rathcamp W.R. *Investigations on the Ranque-Hilsh (vortex) tube*. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, 1954. 38 p.
10. Deitch M.E. *Tekhnicheskaya gazodinamika* [Technical gas dynamics]. Moscow, Gosenergoizdat Publ., 1961. 669 p.
11. Aliev R.A., Belousov V.D., Nemudry G.A., Yufin V.A., Yakovlev I.E. *Truboprovodny transport nefti i gaza* [Pipeline transportation of oil and gas]. 2nd ed. Moscow, Nedra Publ., 1988. 368 p.
12. Korshak A.A., Nechval A.M. *Proektirovanie i ekspluatatsiya gazonefteprovodov* [Design and operation of oil and gas pipelines]. St-Petersburg, Nedra Publ., 2008. 488 p.
13. Linderstorm-Lang C.U. Studies on transport of mass and energy in the vortex tube. *The significance of the secondary flow and its interaction with the tangential velocity distribution*. Denmark, Riso report, 1971. 117 p.
14. Cockerill T. *Ranque-Hilsh vortex tube*. Master thesis. Cambridge, 1995. 237 p.

15. Miyasarov R.F., Ishmurzin A.A., Makhmutov R.A. Equipment low-temperature treatment of natural gas gas condensate fields. *Technology of oil and gas*, 2017, no. 3, pp. 57–61. In Rus.
16. Jaubert J.-N., Mutelet F. VLE predictions with the Peng–Robinson equation of state and temperature dependent calculated through a group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, no. 224, pp. 285–304.
17. Ahlborn B.K., Gordon J.M. The vortex tube as a classic thermodynamic refrigeration cycle. *Journal of applied physics*, 2000, vol. 88, no. 6, pp. 3645–3653.
18. Gao C. *Experimental study on the Ranque–Hilsh vortex tube*. PhD Study. Eindhoven, 2005. 151 p.
19. Fulton C.D. Comments on the vortex tube. *J. ASRE Refrigerating Engineering*, 1950, vol. 58, pp. 473–479.
20. Gronner J. Successful experience with vortex tube technology at the cavity storage of RWE Energy. *23rd world Gas Conference*. Amsterdam, 2006. 11 p.
21. Liu Xingwei, Liu Zhongliang, Li Yanxia. Investigation on Separation Efficiency in Supersonic Separator with Gas-Droplet Flow Based on DPM Approach. *Separation Science and Technology*, 2014, pp. 2603–2612.
22. Liu Xingwei, Liu Zhongliang, Li Yanxia. Numerical Study of the High Speed Compressible Flow with Non-Equilibrium Condensation in a Supersonic Separator. *Journal of Clean Energy Technologies*, September 2015, vol. 3, no. 5, pp. 360–366.

Received: 21 May 2018.

Information about the authors

Abubakir A. Ishmurzin, Dr. Sc., professor, Ufa State Oil Technical University.

Rustam A. Makhmutov, Cand. Sc, assistant, branch of Ufa State Oil Technical University.

Ruslan F. Miyassarov, postgraduate student, Ufa State Oil Technical University.

УДК 550.834.05

ПРИМЕНЕНИЕ СЕЙСМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПЕРСПЕКТИВ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ ОТЛОЖЕНИЙ ПАЛЕОЗОЙСКОГО ФУНДАМЕНТА ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ ПЛИТЫ

Волкова Александра Александровна¹,

VolkovaAA@hw.tpu.ru

Меркулов Виталий Павлович¹,

MerkulovVP@hw.tpu.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 635050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью увеличения сырьевого потенциала месторождений Западной Сибири, приуроченных к доюрским отложениям, с минимальными затратами на дополнительную разведку. Такая возможность связана с резким развитием технологий сейсмической разведки в последние годы. Современная сейсмическая 3D съемка позволяет проследить характерные особенности геологического строения палеозойских отложений, которые было невозможно различить на профильных сейсмических разрезах 2D. Для получения наиболее объективных результатов целесообразно применение комплекса методов, включающих, помимо сейсморазведки, методы геофизических исследований скважин.

Цель: выделить перспективные участки для освоения доюрского комплекса по данным сейсморазведки на примере одного из месторождений Томской области, приуроченных к палеозойскому фундаменту Западной Сибири.

Объекты: отложения палеозойского фундамента юго-восточной части Западно-Сибирской плиты, характеризующиеся сложным вещественным составом горных пород, складчато-блоковым тектоническим строением, наличием естественной трещиноватости карбонатных коллекторов, порово-каверново-трещинным типом коллектора.

Методы: специальный анализ сейсмических атрибутов; сейсмический фациальный анализ; комплексирование сейсмических методов и результатов интерпретации скважинных данных.

Результаты. Выполнен анализ пространственного изменения сейсмических атрибутов, на основе которого выделены зоны повышенной трещиноватости и проведена оценка преобладающего направления систем трещин. Применение сейсмофациального анализа позволило выявить приуроченность участков повышенной плотности трещин к породам с улучшенными коллекторскими свойствами. Построенная схема перспектив нефтегазоносности палеозойских отложений на примере одного из месторождений Западной Сибири удовлетворительно согласуется с результатами геофизических исследований скважин и данными лабораторного изучения кернa.

Ключевые слова:

Доюрский фундамент, палеозой, естественная трещиноватость, сейсмические методы выделения трещиноватости, комплексирование сейсмических и скважинных данных.

Введение

Представление о палеозойских отложениях Западной Сибири формировались на протяжении нескольких десятков лет, основы заложены в работах [1, 2]. Отдельное внимание уделялось изучению тектонического строения региона [3].

В палеозойских отложениях открыто несколько крупных месторождений, но несмотря на высокие перспективы обнаружения залежей углеводородов, проблема изучения особенностей геологического строения этого нефтегазоносного комплекса остается весьма актуальной.

Отложения доюрского комплекса фундамента характеризуются высокой степенью пространственной неоднородности разреза, присутствием пород различного вещественного состава, начиная от терригенных отложений коры выветривания, глинистых, кремнисто-сланцевых пород, песчаников, вулканогенно-осадочных и магматических образований и заканчивая карбонатными породами – известняками и доломитами. Повышенными коллекторскими свойствами могут обладать либо породы коры выветривания (нефтегазоносный горизонт зоны контакта чехла и фундамента – НГТЗК), либо трещиноватые разности пород собственно палеозойского возраста, чаще всего пред-

ставленные доломитизированными известняками. Палеозойские отложения характеризуются весьма сложным складчато-блоковым строением, вследствие чего в геологических разрезах часто наблюдаются крутые углы падения крыльев складок и высокая раздробленность [1]. Для карбонатных отложений весьма часто проявляется вторичная доломитизация известняков, которые впоследствии становятся трещиноватыми благодаря изменениям в кристаллической решетке, при которых порода становится более хрупкой и подверженной деформациям. Кроме того, образование трещин обуславливается и воздействием горного давления на породы фундамента.

В соответствии с вышесказанным, отложения палеозойского фундамента характеризуются порово-каверново-трещинным типом коллектора, весьма сложным для изучения стандартным комплексом геолого-геофизических методов. С позиций сейсмических исследований палеозойских отложений существует проблема частичного или полного отсутствия субгоризонтальных поверхностей для формирования отраженных волн [4]. Для углубленного изучения палеозойских отложений требуется применение современных методов сейсмической разведки и интегрирование с доступными

скважинными данными, такими как исследование керна и результаты интерпретации скважинного пластового микросканера.

Нефтяная залежь описываемого в работе месторождения приурочена к доломитам замещения и характеризуется направленной трещиноватостью. Месторождение расположено в юго-восточной части Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции в зоне сочленения Нижневартовского антиклинария и Нюрольской впадины. Согласно имеющимся геологическим данным, ловушка углеводородов сформирована в северо-восточном крыле синклинальной складки северо-западного простирания на эрозионно-тектонической террасе фундамента (рис. 1) [5].



Рис. 1. Тектоническая схема изучаемого района (на основе тектонической карты фундамента Западно-Сибирской плиты Томской области под ред. В.С. Суркова, 1981 г.)

Fig. 1. Tectonic scheme of the studied area (on the basis of the tectonic map of the basement of the West Siberian plate of the Tomsk region, ed. V.S. Surkov, 1981)

Для изучения данного месторождения применялось комплексирование методов сейсмического атрибутного и сейсмофациального анализа со скважинными исследованиями.

Сейсмические методы изучения сложнопостроенных трещиноватых коллекторов

Для изучения трещиноватых коллекторов сейсмическими методами наиболее распространенным из них является специальный анализ сейсмических атрибутов, подчёркивающих особенности волнового поля, связанные с тектоническими особенностями строения изучаемой территории и трещиноватостью горных пород, таких как затухание сигнала, снижение частоты и т. д. [6–9]. Некоторые атрибуты усиливают эффект наличия тектонических нарушений и трещиноватости, образуя так называемые линеаменты, которые можно ассоциировать с разломами и с очагами систем трещин различной направленности [10, 11]. В каждом частном случае одни атрибуты подчёркивают искомые особенности в большей степени, чем другие.

На примере изучаемого месторождения был проведен анализ сейсмических атрибутов, таких как кривизна, дисперсия, Ant-Tracking, контраст амплитуд и затухание амплитуды со временем.

Атрибут кривизны является структурным атрибутом и показывает, как в конкретной точке изменяется конфигурация отражающего горизонта. Судя по литературным источникам [6, 12], зоны с повышенной кривизной связаны участками повышенной трещиноватости горных пород. Дисперсия оценивает степень отличия соседних сейсмотрасс, при повышенной дисперсии можно предполагать наличие разломов или скопление трещин. В атрибут Ant-Tracking заложены принципы искусственного интеллекта для улучшенной прослеживаемости разломов и зон с повышенной направленной трещиноватостью. Высокий контраст амплитуд, так же как и затухание амплитуды со временем, характеризует зоны повышенной трещиноватости.

Для палеозойского фундамента изучаемого месторождения атрибут Ant-Tracking, рассчитанный по атрибуту дисперсии для усиления искомых особенностей сигнала, показал наиболее удовлетворительные результаты. Картина, ассоциируемая с трещиноватостью, отличается наиболее высокой степенью разрешенности по сравнению с остальными рассмотренными атрибутами. Карта атрибута Ant-Tracking по изучаемому объекту представлена на рис. 2. Особенностью представленной картины является четко фиксируемая система линеаментов преимущественно северо-западного и северо-восточного простирания, хорошо согласующаяся с современными представлениями о пространственном расположении и ориентации основных тектонических нарушений и систем трещин в палеозойских отложениях [1].

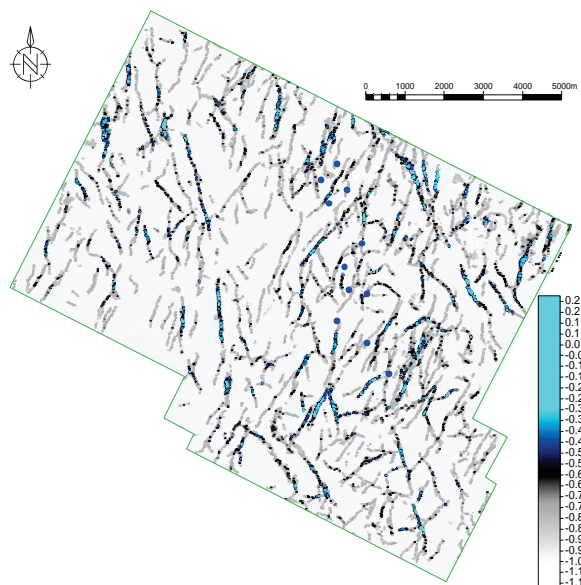


Рис. 2. Сейсмический атрибут Ant-Tracking

Fig. 2. Seismic attribute Ant-Tracking

Следующим этапом после анализа сейсмических атрибутов является оценка плотности трещиноватости и преимущественной направленности трещин. Выбранный ранее эффективный атрибут Ant-Tracking был применен для решения предложенных задач.

Для расчета карты относительной плотности трещиноватости была использована суммарная длина линейментов атрибута Ant-Tracking на единицу площади. Для удобства восприятия значения плотности трещиноватости были нормированы на размах вычисленных показаний, в этом случае максимальная трещиноватость характеризуется значениями, близкими к единице, а минимальная трещиноватость, либо её отсутствие – значениями около нуля (рис. 3). Анализ полученной схемы распределения нормированной плотности трещиноватости показывает, что наибольшие показатели трещиноватости локализованы в южной и северо-восточной частях площади исследований. Продуктивные скважины приурочены к зонам высокой и средней плотности трещин.

Для оценки преимущественных направлений трещиноватости площадь месторождения была разбита на несколько десятков блоков. Длина стороны блока выбиралась исходя из попадания в блок статистически достаточного числа линейментов (которые были описаны в работе выше). Проведенный анализ атрибута Ant-Tracking позволил получить розы-диаграммы направленности линейментов, которые ассоциируются с направленностью систем трещин (рис. 4, В).

Адекватность построенных роз-диаграмм подтверждается результатами интерпретации исследований пластовым электрическим микросканером (рис. 4, А) скважины, местоположение которой выделено на рис. 3 красным цветом. Наблюдается достаточно хорошая согласованность данных по пространственной ориентации систем трещин, полученных по результатам микросканирования и специального анализа сейсмических данных в области исследуемой скважины. Соответственно, применение атрибута Ant-Tracking для решения задач оценки преимущественных направлений трещиноватости следует считать целесообразным [13].

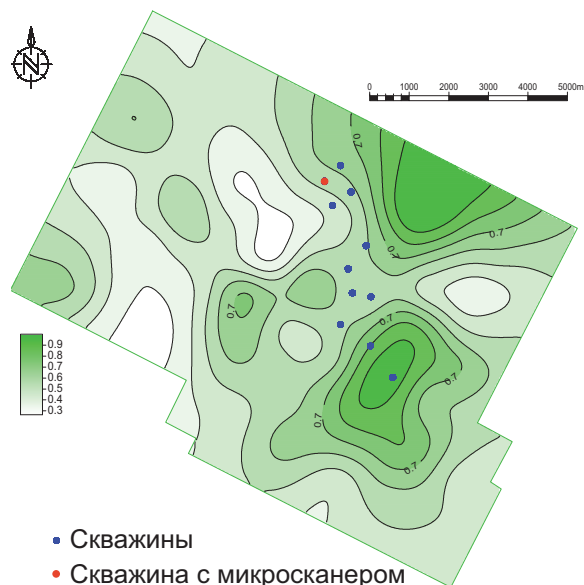


Рис. 3. Карта плотности трещиноватости

Fig. 3. Fracture density map

В связи со сложным вещественным составом палеозойских пород изучаемого месторождения применения сейсмического атрибутного анализа для оценки только трещиноватости недостаточно при решении задач локального нефтепрогноза. Следует классифицировать волновое сейсмическое поле на зоны, характеризующие различный литологический состав пород палеозойского фундамента [14]. При этом обязательно должны быть выделены группы пород, обладающие улучшенными фильтрационно-емкостными свойствами и относящиеся к понятию «коллектор». Учитывая каверново-трещинный тип пустотного пространства палеозойских отложений, зоны, определенные как коллектор с точки зрения литологического состава пород и характеризующиеся повышенной трещи-

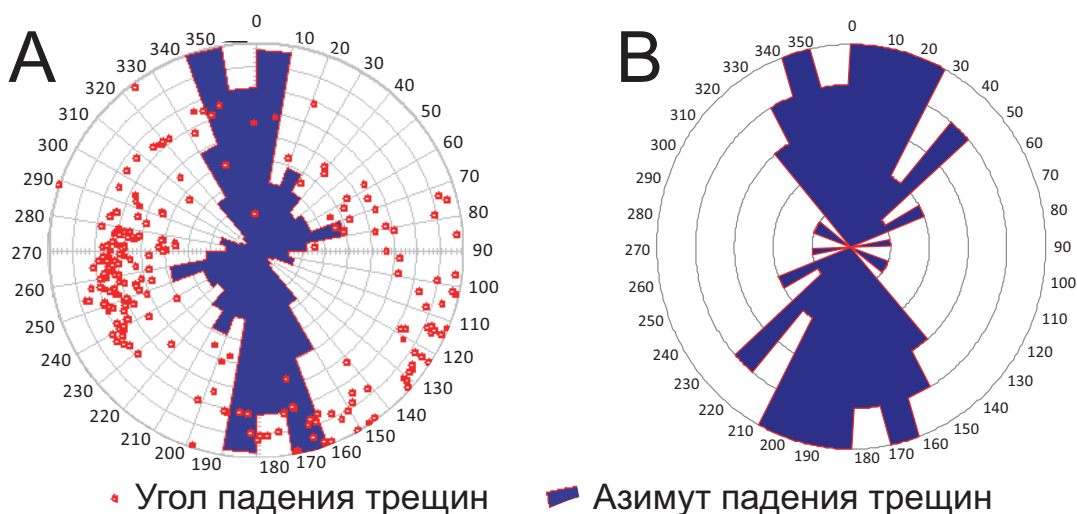


Рис. 4. Направления трещиноватости, выделенные пластовым микросканером (А), и по сейсмическому атрибуту Ant-Tracking (В) в области расположения скважины, в которой проводились исследования пластовым микросканером

Fig. 4. Natural fracture orientation by formation microimager (left) and by seismic attribute Ant-Tracking (right) in the area of the well with formation microimager survey

новатостью, могут быть приняты как прогнозные области вероятных ловушек углеводородов.

Сейсмофациальный анализ был применён с целью выделения зон коллекторов, которые сложены в случае изучаемого месторождения доломитами замещения, развитыми по известнякам. Были выбраны шесть сейсмических атрибутов, применяющихся при анализе коллекторов, которые позволяют оконтурить зоны с переменными характеристиками волнового поля, идентифицировать геологические объекты и выделить аномальные зоны. Далее была проведена классификация волнового поля атрибутов в пределах кровли палеозойского фундамента методом искусственных нейронных сетей [15–20].

Использованы следующие атрибуты: среднеквадратичная амплитуда, относительный акустический импеданс, мгновенная частота, мгновенная фаза, мгновенное качество, первая производная и затухание амплитуды со временем.

Методы сейсмического фациального анализа позволяют классифицировать сейсмическое волновое поле по характерным признакам на заданное количество групп. Скважины с керновым материалом представлены четырьмя основными литологическими разностями, такими как доломиты (породы, характеризующиеся улучшенными коллекторскими свойствами, известняки (возможные коллекторы), кремнистые породы (неколлектор) и эффузивные породы (неколлектор). Классификация на три сейсмических класса демонстрирует результаты, которые наилучшим образом согласуются с геологической информацией. Схема результата сейсмофациального анализа с наложенными керновыми данными по литологии представлена на рис. 5. Для изучаемого месторождения было принято решение объединить литологию пород, определённых по керну, не являющихся коллектором, в один класс. В итоге сейсмический класс 1 (фиолетового цвета) показывает наилучшую сходимость со скважинами, керновые материалы которых представлены доломитом, сейсмический класс 2 (голубого цвета) ассоциируется с известняком и сейсмический класс 3 (синего цвета) – с породами неколлекторами.

Жёлтыми полигонами на рис. 5 показаны зоны деструкции палеозойского фундамента по комплексу геолого-геофизических данных, синими линиями – условные границы блоков доюрского основания по данным корреляционного метода преломленных волн (КМПВ) и гравимангнотазведки, и чёрными линиями представлены изогипсы кровли палеозойского фундамента.

Комплексная интерпретация специального сейсмического атрибутного анализа и сейсмофациального анализа позволила выделить перспективные участки отложений палеозойского фундамента на месторождении, которые рекомендуются для дальнейшего освоения [7, 13, 21]. Выделенные перспективные зоны характеризуются повышенной плотностью трещиноватости и сейсмическим

фациальным классом, ассоциируемым с коллектором – доломитами замещения.



Рис. 5. Результат сейсмофациального анализа с наложенными данными по литологии керна

Fig. 5. Seismic facies analysis result with overlaid core lithology

Схема перспективности палеозойских отложений представлена на рис. 6. Повышенная трещиноватость показана зелёной штриховкой, а сейсмический класс коллектора – коричневой штриховкой. Зона объединения двух характерных признаков является перспективной. Для того чтобы при планировании бурения новых скважин учесть преимущественные направления трещиноватости и вскрыть максимальное количество трещин, на рисунке также отображены розы-диаграммы прогнозных преимущественных направлений трещиноватости в пределах оконтуренного перспективного участка.

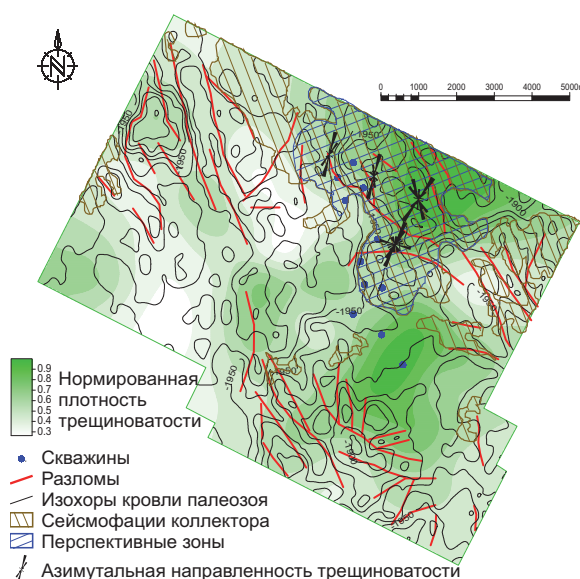


Рис. 6. Схема перспективности палеозойских отложений в пределах изучаемого месторождения

Fig. 6. Paleozoic perspective areas scheme within the studied field

Заключение

Комплексный подход к изучению месторождения в палеозойском фундаменте Западной Сибири современными сейсмическими методами, такими как специальный сейсмический атрибутный анализ для оценки плотности и направленности трещиноватости и сейсмофациальный анализ для определения зоны с преобладанием коллектора, с учётом доступной информации по скважинным данным, позволил оконтурить перспективные участки на одном из месторождений Западной Сибири.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жеро О.Г., Смирнов Л.В., Сурков В.С. О перспективах нефтегазоносности доюрского фундамента Западно-Сибирской плиты // Геология и геофизика – 1968. – № II. – С. 3–11.
2. Исаев Г.Д. Фациальные модели девона Нюрольской зоны и основные критерии районирования палеозоя Западно-Сибирской плиты // Литосфера – 2011. – № 6. – С. 27–37.
3. Белоусов В.В. Основы геотектоники. – М.: Недра, 1989. – 382 с.
4. Волкова А.А., Меркулов В.П. Информативность 3D сейсморазведки при оценке перспектив нефтегазоносности отложений Палеозойского фундамента Западной Сибири // 8-ая международная геолого-геофизическая конференция и выставка «Санкт-Петербург 2018» EAGE. Тезисы доклада. – СПб., 2018. URL: earthdoc.eage.org/publication/publicationdetails/?publication=91397 (дата обращения 10.10.2018).
5. Ежова А.В., Меркулов В.П., Чеканцев В.А. Геологическая модель строения палеозойского фундамента Северо-Останинского нефтяного месторождения (Томская область) // Горный журнал. – 2012. – Специальный выпуск. – С. 35–38.
6. Chopra S., Marfurt K. Seismic Attributes for Prospect Identification and Reservoir Characterization // Geophysical Developments. – Tulsa: SEG, 2007. – 464 p.
7. Seismic to simulation fracture characterization of a Green carbonate reservoir in presence of large uncertainties / D. Astratti, L. Souche, M. Faskhoodi, P. Menegatti // SPE Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference. – Abu Dhabi, 2010. URL: https://doi.org/10.2118/136829-MS (дата обращения 10.10.2018).
8. Godfrey R., Bachrach R. Seismic guided fracture characterization // CSEG Recorder. – 2008. – V. 1. – P. 30–36.
9. Lewis H., Hall S. Geomechanics-seismic links for fracture identification // EAGE/SEG research workshop. Expanded Abstracts. – Perugia, 2007. URL: earthdoc.eage.org/publication/publicationdetails/?publication=7729 (дата обращения 10.10.2018).
10. Yan L., Ochoa J. Quantitative Seismic Fracture Characterization Using Azimuthal Anisotropy from WAZ 3D: Case Studies from USA Onshore Ba // 80th EAGE Annual Conference and Exhibition. Expanded Abstracts. – Copenhagen, 2018. URL: earthdoc.eage.org/publication/publicationdetails/?publication=92452 (дата обращения 10.10.2018).
11. Seismic detection of subtle faults and fractures / V. Aare, D. Astratti, T. Dayyani, S. Mahmoud, A. Clark, M. Stellas, J. Stringer, B. Toelle, O. Vejbaek, G. White // Oilfield review. – 2012. – V. 24. – № 2. – P. 28–43.
12. Characterizing fracture corridors for a large carbonate field of Kuwait by integrating borehole data with the 3-D surface seismic /

На перспективном участке была выделена направленная трещиноватость преимущественно в север-северо-восточном направлении, что является ключевым фактором при выборе оптимального направления заложения горизонтальных скважин.

Предлагаемая в работе методика комплексирования сейсмических методов и скважинных данных в месторождениях палеозойского фундамента Западной Сибири с трещиноватым типом коллектора рекомендуется к опробованию на соседних месторождениях со схожим строением.

- S. Singh, M. Akbar, B. Khan, H. Abu-Habbil, B. Montaron, L. Sonneland, R. Godfrey // AAPG convention. – Denver, 2009. URL: www.searchanddiscovery.com/pdfz/documents/2009/40464singh/ndx_singh.pdf.html (дата обращения 10.10.2018).
13. An integrated approach for fracture characterization and prediction using FMI logs, post-stack seismic attributes and pre-stack anisotropy – a case study in Tishrine West oilfield / J. Yang, X. Gou, N. Hilmi, R. Xia, X. Sun, P. Li, Q. Wu, H. Liu // SEG San Antonio 2011 Annual Meeting. – San Antonio, 2011. – P. 1814–1818. URL: https://doi.org/10.1190/1.3627558 (дата обращения 10.10.2018).
14. Пейтон Ч. Сейсмостратиграфия. – М.: Мир, 1982. – 374 с.
15. Белов Р.В., Кондрашов В.А., Мельников В.П. Опыт комплексного сейсмофациального анализа данных МОГТ и КМПВ // Геология нефти и газа. – 1990. – № 3. – С. 33–36.
16. Сейсмофациальный анализ и возможности прогнозирования литотипов пород по данным сейсморазведки / Г.Д. Ухлова, В.В. Соломатин, Л.И. Штифанова, Т.И. Чернышова // VII Всероссийское литологическое совещание. – Новосибирск, 2013. – С. 227–230.
17. Seismic facies analysis and structural interpretation of the Sandakan sub-basin / K. Futalan, A. Mitchell, K. Amos, G. Backe // AAPG international conference and exhibition. – Singapore, 2012. URL: www.searchanddiscovery.com/documents/2012/30254futalan/ndx_futalan.pdf (дата обращения 10.10.2018).
18. Saggaf M., Nafi Toksoz M., Mahroon M. Seismic facies classification and identification by competitive neural networks // Geophysics. – 2003. – V. 68. – № 6. – P. 1984–1999.
19. Волкова А.А. Применение сейсмофациального анализа для уточнения схемы геологического строения на примере месторождения в фундаменте Западной Сибири // Современные проблемы седиментологии в нефтегазовом инжиниринге: Труды III Всероссийского научно-практического седиментологического совещания. – Томск, 2017. – С. 223–228.
20. Волкова А.А. Выбор оптимальных параметров сейсмического фациального анализа при изучении палеозойских отложений Западной Сибири // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXII Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск: ТПУ, 2018. – Т. I. – С. 383–384.
21. Волкова А.А. Комплексный анализ сейсмических и скважинных данных при изучении трещиноватых коллекторов на примере месторождения в фундаменте Западной Сибири // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXI Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск: ТПУ, 2017. – Т. I. – С. 356–358.

Поступила 17.10.2018 г.

Информация об авторах

Волкова А.А., аспирантка, инженер лаборатории месторождений нефти и газа Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Меркулов В.П., кандидат геолого-минералогических наук, ведущий эксперт Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 550.834.05

APPLICATION OF SEISMIC METHODS FOR ESTIMATING THE PERSPECTIVE OF OIL AND GAS POTENTIAL OF THE SEDIMENTS OF THE PALEOZOIC BASEMENT OF THE WESTERN SIBERIAN PLATE

Aleksandra A. Volkova¹,

VolkovaAA@hw.tpu.ru

Vitaly P. Merkulov¹,

MerkulovVP@hw.tpu.ru

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

The relevance of the research is caused by the need to increase the raw potential of fields in Western Siberia, confined to pre-Jurassic deposits, with minimal additional exploration costs. This possibility is associated with the dramatic development of seismic survey technology in recent years. Modern 3D seismic survey allows tracing the characteristic features of the geological structure of the Paleozoic deposits, which were impossible to distinguish on 2D profile seismic sections. To obtain the most objective results, it is advisable to use a set of methods that include, in addition to seismic prospecting, methods of well logging.

The main aim of the research is to identify promising areas for development of the pre-Jurassic complex according to seismic data on the example of one of the fields in Tomsk region, confined to the Paleozoic basement of Western Siberia.

Objects of research are deposits of the Paleozoic basement of the southeastern part of the West Siberian Plate, characterized by a complex material composition of rocks, a folded-block tectonic structure, the presence of natural fracturing of carbonate reservoirs, and porous-vuggy-fractured reservoir rock.

Methods: seismic attribute analysis, seismic facies analysis, integration of seismic and results of well data interpretation.

Results. The authors have carried out the analysis of spatial changes in seismic attributes, on the basis of which zones of increased fracturing were identified and the prevailing direction of fracture systems was assessed. The use of seismic facies analysis allowed identifying the confinement of areas of increased density of fractures to rocks with improved reservoir properties. The scheme developed for the oil and gas potential of the Paleozoic deposits on the example of one of the fields in Western Siberia is in satisfactory agreement with the results of geophysical well studies and data from a laboratory core study.

Key words:

Pre-Jurassic basement, Paleozoic, natural fracturing, seismic fracture extraction methods, seismic and well data integration.

REFERENCES

1. Jero O.G., Smirnov L.V., Surkov V.S. o perspektivakh neftegazonosnosti doyrskogo fundamenta Zapadno-Sibirskoy plity [On the prospects for the oil and gas content of the pre-Jurassic basement of the West Siberian plate]. *Russian Geology and Geophysics*, 1968, no. II, pp. 3–11.
2. Isaev G.D. Devonian facial models of the Nyurol zone and the main criteria for the regional division of the Paleozoic of the West Siberian Plate. *Lithosphere*, 2011, no. 6, pp. 27–37. In Rus.
3. Belousov V.V. *Osnovy geotektoniki* [Geotectonics basics]. Moscow, Nedra Publ., 1989. 382 p.
4. Volkova A.A., Merkulov V.P. Informativnost 3D seysmorazvedki pri otsenke perspektiv neftegazonosnosti otlozheny Paleozoyskogo fundamenta Zapadnoy Sibiri [Information value of 3D seismic in evaluation the prospects of oil and gas fields of the Paleozoic basement of Western Siberia]. *8 Mezhdunarodnaya geologo-fizicheskaya konferentsiya i vystavka «Sankt Peterburg-2018»* [8th EAGE Saint Petersburg International Conference and Exhibition. Extended abstract]. St-Petersburg, 2018. Available at: earthdoc.eage.org/publication/publicationdetails/?publication=91397 (accessed 10 October 2018).
5. Ezhova A.V., Merkulov V.P., Chekantsev V.A. Paleozoic basement geological structure model of Northern Ostaninsk oil field (Tomsk region). *Mountain Journal*, 2012, Special issue, pp.35–38. In Rus.
6. Chopra S., Marfurt K. Seismic Attributes for Prospect Identification and Reservoir Characterization. *Geophysical Developments*. Tulsa, SEG, 2007. 464 p.
7. Astratti D., Souche L., Faskhoodi M., Menegatti P. Seismic to simulation fracture characterization of a Green carbonate reservoir in presence of large uncertainties. *SPE Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference*. Abu Dhabi, 2010. Available at: <https://doi.org/10.2118/136829-MS> (accessed 10 October 2018).
8. Godfrey R., Bachrach R. Seismic guided fracture characterization. *CSEG Recorder*, 2008, vol. 1, p. 30–36.
9. Lewis H., Hall S. Geomechanics-seismic links for fracture identification. *EAGE/SEG research workshop*. Expanded Abstracts. Perugia, 2007. Available at: earthdoc.eage.org/publication/publicationdetails/?publication=7729 (accessed 10 October 2018).
10. Yan L., Ochoa J. Quantitative Seismic Fracture Characterization Using Azimuthal Anisotropy from WAZ 3D: Case Studies from USA Onshore Ba. *80th EAGE Annual Conference and Exhibition*. Expanded Abstracts. Copenhagen, 2018. Available at: earthdoc.eage.org/publication/publicationdetails/?publication=92452 (accessed 10 October 2018).
11. Aare V., Astratti D., Dayyini T., Mahmoud S., Clark A., Stellas M., Stringer J., Toelle B., Vejbaek O., White G. Seismic detection of subtle faults and fractures. *Oilfield review*, 2012, vol. 24, no. 2, pp. 28–43.
12. Singh S., Akbar M., Khan B., Abu-Habbiel H., Montaron B., Sonneland L., Godfrey R. Characterizing fracture corridors for a large carbonate field of Kuwait by integrating borehole data with the 3-D surface seismic. *AAPG convention*. Denver, 2009. Available at: www.searchanddiscovery.com/pdfz/documents/2009/40464singh/ndx_singh.pdf.html (accessed 10 October 2018).
13. Yang J. Gou X., Hilmi N., Xia R., Sun X., Li P., Wu Q., Liu H. An integrated approach for fracture characterization and prediction using FMI logs, post-stack seismic attributes and pre-stack anisotropy – a case study in Tishrine West oilfield. *SEG San Antonio 2011 Annual Meeting*. San Antonio, 2011. pp. 1814–1818. Available at: <https://doi.org/10.1190/1.3627558> (accessed 10 October 2018).

14. Peyton Ch. *Seismostratigrafiya* [Seismic stratigraphy]. Moscow, Mir Publ., 1982. 374 p.
15. Belov R.V., Kondrashov V.A., Melnikov V.P. Opyt kompleksnogo seysmofatsialnogo analiza dannykh MOGT i KMPV [Experience in complex seismic facies data analysis of CDP and KMPV]. *Oil and gas geology*, 1990, no. 3, p. 33–36.
16. Ukhlova G.D., Solomatin V.V., Shtifanova L.I., Chernishova T.I. Seismofatsialniy analiz i vozmozhnosti prognozipovaniya litotipov porod po dannym seysmorazvedki [Seismic facies analysis and forecasting capabilities of rock lithotypes according to seismic data]. *VII Vserossiyskoe litologicheskoe soveshchanie* [VII All-Russian Lithological Meeting]. Novosibirsk, 2013. p. 227–230.
17. Futralan K., Mitchell A., Amos K., Backe G. Seismic facies analysis and structural interpretation of the Sandakan sub-basin. *AAPG international conference and exhibition*. Singapore, 2012. Available at: www.searchanddiscovery.com/documents/2012/30254futralan/ndx_futralan.pdf (accessed 10 October 2018).
18. Saggaf M., Nafi Toksoz M., Mahroon M. *Seismic facies classification and identification by competitive neural networks*. *Geophysics*, 2003, vol. 68, no. 6, pp. 1984–1999.
19. Volkova A.A. Primenenie seismofatsialnogo analiza dlya utochneniya skhemy geologicheskogo stroeniya na primere mestorozhdeniya v fundamente Zapadnoy Sibiri [Use of seismic facies analysis to clarify the geological structure of the field as an example in the basement of Western Siberia]. *Sovremennye problemy sedimentologii v neftegazovom inzhiniringe. Trudy III vserossiyskogo nauchno-prakticheskogo sedimentologicheskogo soveshchaniya* [Modern problems of sedimentology in oil and gas engineering. Proc. of the III All-Russian Scientific and Practical Sedimentology Meeting]. Tomsk, 2017. pp. 223–228.
20. Volkova A.A. *Vybor optimalnykh parametrov seysmicheskogo fatsialnogo analiza pri izuchenii paleozoiskikh otlozheniy Zapadnoy Sibiri* [Selection of optimal parameters of seismic facies analysis in the study of Paleozoic deposits in Western Siberia]. *Problemy geologii i osvoeniya neдр. Trudi XXII Mezhdunarodnogo nauchnogo simpoziuma imeni akademika M.A. Usova studentov i molodykh uchenykh* [Problems of geology and subsoil development. Proc. of the XXII International Scientific Symposium named after Academician M.A. Usov students and young scientists]. Tomsk, TPU, 2018. Vol. I, pp. 383–384.
21. Volkova A.A. Kompleksniy analiz seismicheskikh i skvazginnykh dannykh pri izuchenii treshchinovatykh kolektorov na primere mestorozhdeniya v fundamente Zapadnoy Sibiri [Comprehensive analysis of seismic and well data in the study of fractured reservoirs on the example of a field in the basement of Western Siberia]. *Problemy geologii i osvoeniya neдр. Trudi XXII Mezhdunarodnogo nauchnogo simpoziuma imeni akademika M.A. Usova studentov i molodykh uchenykh* [Problems of geology and subsoil development. Proc. of the XXI International Scientific Symposium named after Academician M.A. Usov students and young scientists]. Tomsk, TPU, 2018. Vol. I, pp. 356–358.

Received: 17 October 2018.

Information about the authors

Aleksandra A. Volkova, postgraduate student, reservoir engineer, National Research Tomsk Polytechnic University.
Vitaly P. Merkulov, Cand. Sc., leading expert, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 544.653

ОСОБЕННОСТИ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ РЕНИЯ (VII) В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Ковалева Светлана Владимировна¹,
svetkovaleva@rambler.ru

Шабанова Ирина Анатольевна¹,
timobix555@yandex.ru

Коршунов Андрей Владимирович²,
korshunov@tpu.ru

¹ Томский государственный педагогический университет,
Россия, 634061, г. Томск, ул. Киевская, 60.

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

Актуальность. Рений и его сплавы являются тугоплавкими, жаропрочными, жаростойкими и коррозионностойкими материалами, которые используются в авиа- и ракетостроении, электротехнике, при производстве катализаторов. Рений относится к редким и рассеянным элементам, что обуславливает необходимость совершенствования технологических процессов по его извлечению из природного сырья и отработанных материалов, а также повышения точности аналитических методик его определения. Электрохимические методы являются оптимальными с точки зрения затратности, экспрессности и доступности для анализа и переработки ренийсодержащего сырья. В связи с этим изучение закономерностей протекания электродных процессов с участием рения и его соединений является актуальным.

Цель: установить последовательность протекания катодного восстановления перренат-ионов в щелочных электролитах.

Объекты: растворы перрената аммония, растворы гидроксида натрия.

Методы: постоянный- и переменноточковая полярография, циклическая вольтамперометрия, накопительный потенциостатический электролиз.

Результаты. Определён интервал потенциалов катодного восстановления ионов ReO_4^- ($1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-2}$ М) в щелочной среде (1...10 М NaOH) на ртутных электродах, составляющий $-1,25 \dots -1,75$ В (нас. х.с.э.). По результатам определения температурной зависимости величины предельного тока восстановления и зависимости тока от высоты столба капаящего электрода установлен существенный вклад каталитической и адсорбционной составляющих в суммарное значение катодного тока. С использованием циклической вольтамперометрии установлена последовательность и предложена схема восстановления ReO_4^- в щелочных электролитах, включающая электродные, химические и адсорбционные стадии. При интерпретации результатов использованы данные по потенциостатическому электролизу и вольтамперометрии химически синтезированного оксида ReO_2 . Показана важность учёта полученных результатов при определении рения с использованием электрохимических методов анализа.

Ключевые слова:

Перренат-ионы, щелочные электролиты, полярография, циклическая вольтамперометрия, ртутный электрод, катодный процесс.

Введение

Рений и его сплавы являются тугоплавкими, жаропрочными, жаростойкими и коррозионностойкими материалами, которые используются в авиа- и ракетостроении, электротехнике, при получении перспективных катализаторов [1, 2]. Использование наночастиц Re в составе сенсоров позволяет с высокой чувствительностью анализировать объекты окружающей среды, продукты питания, биологические материалы [3–5]. В связи с тем, что рений относится к редким и рассеянным элементам, важной проблемой является совершенствование методов определения содержания Re на всех стадиях переработки ренийсодержащего сырья и извлечения металла из отработанных материалов. Одними из наиболее перспективных методов получения, анализа и переработки ренийсодержащих материалов являются электрохимические методы [6–10]. В связи с этим исследование электрохимических процессов с участием рения является актуальным.

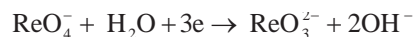
Несмотря на большое число работ, посвященных изучению электродных процессов с участием рения и его соединений, однозначного понимания механизма этих процессов нет до сих пор. Прежде всего, это связано с большим числом степеней окисления (от -1 до $+7$), в которых рений может находиться в составе соединений, а также влиянием большого числа факторов (рН, присутствие комплексообразователей, материал электродов, температура и др.) на стабильность промежуточных продуктов, образующихся в ходе окислительно-восстановительных реакций [11]. Из ранних работ по полярографии рения известно [12–14], что при использовании кислотных фоновых электролитов (0,1...4 М HCl, HClO_4) процесс восстановления ReO_4^- отображается на полярограммах в виде волны ($E_{1/2} = -0,35 \dots -0,45$ В, нас. к. э.) и протекает как необратимая трёхэлектронная электродная реакция с образованием соединений Re (IV). В зависимости от концентрации ReO_4^- на полярограммах в области предельного тока может проявляться мак-

симум, а также вторая волна при более отрицательных потенциалах, что свидетельствует о влиянии превращений с участием промежуточных продуктов восстановления на электродный процесс [12, 13, 15]. Кроме того, в хлорнокислых растворах протекание катодного процесса осложняется восстановлением перхлорат-ионов до хлорид-ионов, катализируемым соединениями рения [16].

При более высоких концентрациях фоновых растворов кислот (4...10 М HCl, HClO₄) происходит изменение механизма стадии разряда перренат-ионов. В этих условиях катодное восстановление на Hg-электродах отображается на полярограммах в виде одной волны ($E_{1/2} = -0,2...-0,4$ В) и протекает как необратимый одно- [17] или двухэлектронный процесс [15, 16] с образованием комплексов Re (VI) и Re (V), соответственно. При этом достигаются более высокие значения предельных токов, чем в разбавленных фоновых растворах, за счет каталитических (кинетических) эффектов, обусловленных протеканием химических реакций с участием метастабильных промежуточных продуктов Re (V) или Re (VI) [17]. Экспериментальными доказательствами проявления каталитических (кинетических) эффектов являются высокие значения температурных коэффициентов предельного тока (до 5,6 %/град. в 10 М HClO₄), а также появление максимума в области предельного тока при относительно высоких (>1·10⁻⁴ М) концентрациях ReO₄⁻ [17]. В условиях стационарного электролиза сернокислых растворов ReO₄⁻ при -0,3 В установлено [18], что промежуточный продукт Re (VI) диспропорционирует с образованием ReO₂ и перренат-ионов. Авторы [19, 20] полагают, что аналогичный механизм катодного процесса с образованием промежуточных продуктов Re (VI) и Re (V) реализуется и в более разбавленных фоновых растворах кислот (HClO₄, H₂SO₄), а также в растворах 2 М NaOH.

Результаты исследования катодного восстановления ионов ReO₄⁻ на ртутных электродах, полученные при использовании нейтральных и щелочных фоновых растворов, менее однозначны. В растворах KCl, NaOH в зависимости от концентрации перренат-ионов на полярограммах зафиксированы одна ($c < 5 \cdot 10^{-4}$ М ReO₄⁻) или две волны ($E_{1/2} \approx -1,1...-1,4$ В, $E_{1/2}'' \approx -1,6...-1,7$ В). По мнению авторов [12–14, 21–24], катодное восстановление протекает как восьмиелектронная электродная реакция с образованием ренид-ионов Re⁻. Вместе с тем данные кулонометрических измерений при аналогичных условиях характеризуют процесс как 1-электронный [13]. Ренид-ионы предположительно входят в состав комплексов [HRe(OH)(H₂O)₃]⁻, [H₂Re(OH)₂(H₂O)]⁻ [14], хотя доказательств их образования ни в одной из работ не приведено. В ряде фоновых растворов солей (LaCl₃) катодный процесс отображается в виде многоступенчатой волны (для 3-х ступеней $E_{1/2} = -1,15; -1,4$ и $-1,57$ В) за счет наложения химических реакций с участием промежуточных продуктов восстановления и каталитического выделения водорода. При этом расчетное

число электронов, участвующих в катодном процессе, достигает 8...11 [13]. Напротив, в работах [21, 25, 26] показано, что в растворах NaOH (2...10 М) катодное восстановление перренат-ионов ($E_{1/2} = -1,1...-1,4$ В) протекает как 3-электронный процесс с образованием соединений Re (IV). По мнению авторов [25], каталитические эффекты при восстановлении ReO₄⁻ в щелочной среде проявляются за счет превращений промежуточных продуктов:



Диспропорционирование ионов ReO₃²⁻ способствует повышению концентрации перренат-ионов в приэлектродном слое раствора и обуславливает существенное возрастание предельного тока.

Из анализа литературных данных следует, что стадии катодного восстановления перренат-ионов в условиях полярографического определения недостаточно обоснованы. Единого мнения о промежуточных продуктах восстановления ReO₄⁻ нет до сих пор. В связи с этим целью настоящей работы являлось установление последовательности протекания процесса восстановления перренат-ионов на ртутном катоде в щелочных фоновых электролитах.

Материалы и методы исследования

В работе использовали перренат аммония NH₄ReO₄ квалификации «х.ч.». Исходный раствор 0,01 М реагента готовили путем растворения навески в бидистиллированной воде, рабочие растворы с различной концентрацией в интервале 10⁻⁵...10⁻³ М получали путем разбавления исходного раствора. В качестве фоновых электролитов использовали NaOH квалификации «х.ч.», растворы NaOH в интервале концентраций 1...10 М готовили путем растворения навески реагента в бидистиллированной воде. Деаэрирование растворов перед электрохимическими измерениями проводили при помощи пропускания тока азота высокой чистоты.

Электродные процессы в ренийсодержащих растворах изучали с использованием методов постоянного- и переменноточковой полярографии с использованием каплюющего ртутного электрода, а также циклической вольтамперометрии со стационарным электродом Hg-капля. Поляризацию электродов в условиях линейно изменяющегося потенциала и при наложении переменного синусоидального напряжения проводили с использованием универсального полярографа ПУ-1, укомплектованного полярографическим датчиком ПД-2. Регистрацию вольтамперограмм и потенциостатический электролиз растворов со стационарным электродом проводили при помощи потенциостата ПИ-50-1.1. В работе использовали трехэлектродную термостатированную ячейку. В качестве материала рабочих электродов использовали ртуть марки Р-О, вспомогательным электродом являлся платиновый электрод $S=4$ см², электродом сравнения служил насыщенный хлоридсере-

бренный электрод (нас. х.с.э.). Влияние температуры на скорость электродных процессов изучали в интервале 20...50 °С с использованием универсального жидкостного термостата UTU-2. Расчеты параметров электродных процессов проводили на основе экспериментальных полярограмм и вольтамперограмм с использованием методов [27].

Результаты и их обсуждение

В условиях постоянноточковой полярографии с использованием капяющего Hg-электрода процесс восстановления ReO_4^- в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-4}$ М соответствует одна полярографическая волна (один максимум на переменноточковых полярограммах), среднее значение потенциала полуволны составляет $E_{1/2} = -1,47$ В (рис. 1, а). Повышение концентрации ReO_4^- до $1 \cdot 10^{-3}$ М (фоновый электролит 1 М NaOH) приводит к смещению $E_{1/2}$ до $-1,4$ В, при этом максимум тока на переменноточковых полярограммах смещается от $-1,56$ до $-1,52$ В. Особенностью результатов, полученных с использованием переменноточковой полярографии, является различие максимальных значений фарадеевской и ёмкостной составляющих катодного тока. Из сопоставления величин $E_{1/2}$ и потенциалов максимума тока на ПТП, а также характера их изменения в зависимости от концентрации ионов ReO_4^- в растворе следует, что процесс катодного восстановления перренат-ионов в условиях эксперимента является необратимым и диффузия деполаризатора к поверхности электрода не является лимитирующей стадией.

Форма полярографической волны (максимума тока), а также значения предельного тока зависят от концентраций деполаризатора и фонового электролита. При $c(\text{ReO}_4^-) > 5 \cdot 10^{-4}$ М форма полярографической волны искажается: при потенциалах достижения предельного тока на полярограммах наблюдается появление максимума (рис. 1, а), приводящего к снижению точности измерения предельного тока и воспроизводимости полярограмм. При этом на переменноточковых полярограммах в ряде случаев проявляется дополнительный максимум, а также осцилляции тока (рис. 1, б) вследствие образования водорода на поверхности электрода. Наблюдаемые особенности протекания процесса при повышении концентрации деполаризатора в растворе свидетельствуют о том, что процесс разряда осложняется адсорбцией на поверхности электрода и каталитическими эффектами. Аналогичные особенности характерны для восстановления соединений германия (II) и теллура (IV) [28].

Для установления роли массопереноса и адсорбции при протекании катодного процесса изучено влияние высоты ртутного столба капяющего электрода на величину предельного тока полярографической волны [27]. По результатам варьирования высоты столба в интервале 30...80 см показано, что величина предельного тока восстановления в растворе $1 \cdot 10^{-3}$ М ReO_4^- (фоновый электролит 1 М NaOH) линейно возрастает с увеличением высоты ртутного столба (рис. 2, а). Такой вид зависимости при относительно высоких концентрациях перренат-ионов в растворе свидетельствует об

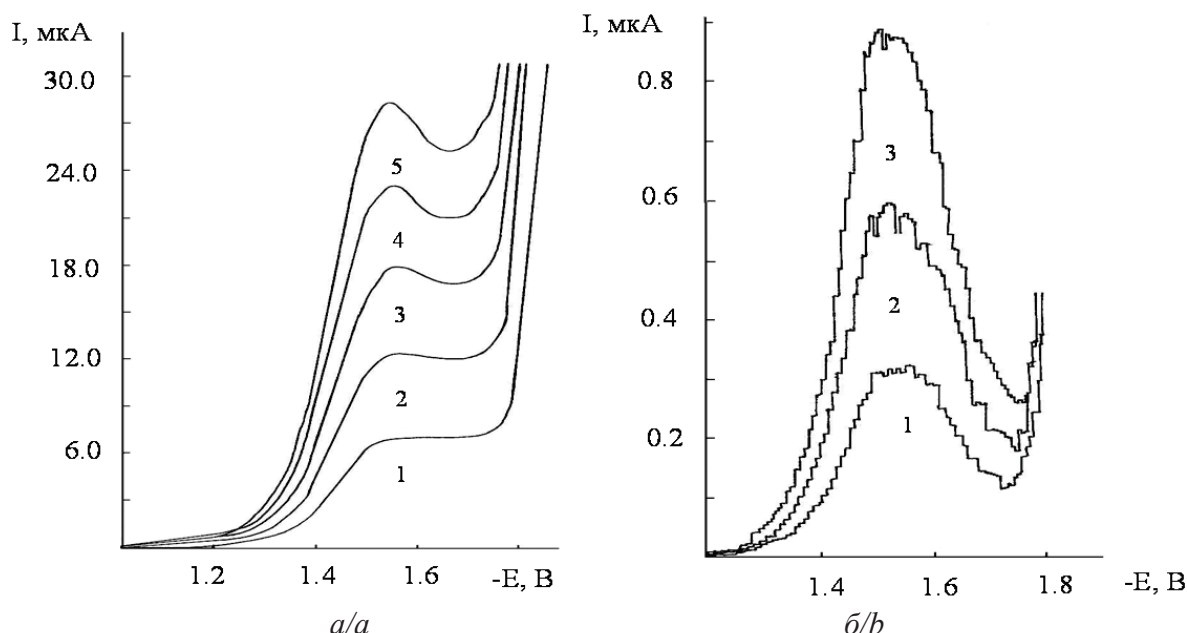


Рис. 1. Постоянно- (а) и переменноточковые (фарадеевская составляющая тока) (б) полярограммы восстановления ионов ReO_4^- на ртутном капяющем электроде в фоновом электролите 1 М NaOH при различных концентрациях ReO_4^- , М: 1) $2 \cdot 10^{-4}$; 2) $4 \cdot 10^{-4}$; 3) $6 \cdot 10^{-4}$; 4) $8 \cdot 10^{-4}$; 5) $1 \cdot 10^{-3}$ (параметры капяющего электрода: скорость истечения Hg 6,9 мг/с, период капания 3,2 с)

Fig. 1. Direct (a) and alternating current (active component) (b) polarograms of reduction of ReO_4^- ions at dropping Hg-electrode in 1 М NaOH at different perrenate concentrations, М: 1) $2 \cdot 10^{-4}$; 2) $4 \cdot 10^{-4}$; 3) $6 \cdot 10^{-4}$; 4) $8 \cdot 10^{-4}$; 5) $1 \cdot 10^{-3}$ (Hg flow rate 6,9 mg/s; dropping period 3,2 s)

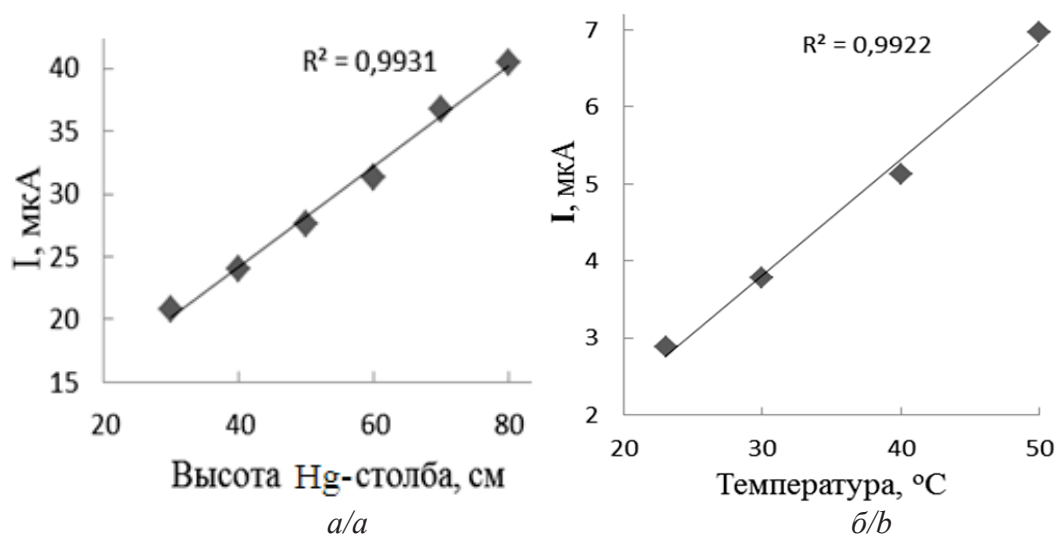


Рис. 2. Зависимости величин предельного тока восстановления ионов ReO_4^- от высоты столба ртутного каплющего электрода (а) и от температуры (б) в растворах перрената аммония, М: а) $1 \cdot 10^{-3}$; б) $1 \cdot 10^{-4}$ (фоновый электролит 1 М NaOH)

Fig. 2. Dependences of the limiting polarographic current of ReO_4^- reduction on the height of dropping Hg-electrode column (a) and on temperature (b) at perrhenate concentrations, М: а) $1 \cdot 10^{-3}$; б) $1 \cdot 10^{-4}$ (supporting electrolyte 1 М NaOH)

ограничении скорости катодного процесса адсорбцией одного из продуктов восстановления [27]. Кроме того, об образовании слоя на поверхности электрода свидетельствует эффект понижения величины предельного тока в области $\approx -1,7$ В (вогнутая форма полярографической волны; рис. 1, а) и визуально наблюдаемое изменение окраски поверхности стационарного ртутного электрода за счет формирования плёнки нерастворимых соединений рения.

Влияние каталитического тока на суммарную величину катодного тока оценивали по температурной зависимости предельного тока восстановления перренат-ионов. Из полученных результатов следует (рис. 2, б), что предельный ток при повышении температуры от 23 до 50 °C возрастает на величину 5,2 %/градус. Известно, что в случае диффузионного торможения электродного процесса значение температурного коэффициента тока составляет в среднем 1,7 %/градус в интервале 20...50 °C [27]. Полученная экспериментальная величина температурного коэффициента свидетельствует о том, что предельный ток катодного процесса в условиях классической полярографии определяется каталитическими процессами с участием промежуточных продуктов восстановления ReO_4^- . Следовательно, использование величин предельного тока для определения кинетических параметров и механизма катодного процесса восстановления перренат-ионов не является корректным, в особенности для растворов с концентрацией ReO_4^- $c > 5 \cdot 10^{-4}$ М.

Для уточнения области потенциалов формирования пленки нерастворимых продуктов восстановления перренат-ионов на поверхности электрода, а также потенциалов начала выделения водорода были проведены эксперименты в условиях потен-

циостатического электролиза растворов с использованием стационарного ртутного катода. Потенциалы электролиза варьировали в интервале $-1,0 \dots -1,7$ В с шагом 0,05 В, продолжительность электролиза составляла 2 мин. Концентрация перренат-ионов в растворах составляла $12 \cdot 10^{-2}$ М (фоновый электролит 1 М NaOH), в контрольном эксперименте использовали чистый фоновый электролит. Контрольные эксперименты показали, что в исследуемом интервале потенциалов в фоновом электролите на поверхности электрода пленка нерастворимых соединений не формируется и образование водорода не происходит. В присутствии перренат-ионов при потенциалах $-1,4 \dots -1,5$ В (близки к $E_{1/2}$ полярографической волны; рис. 1, а) на поверхности электрода наблюдается формирование нерастворимой коричневой пленки продуктов восстановления, а также выделение водорода (рис. 3). При этом интенсивность формирования поверхностной пленки и выделения водорода существенно возрастает при более отрицательных потенциалах электролиза. Стационарный потенциал Hg-электрода, покрытого пленкой продукта восстановления перренат-ионов, в цепи без тока составляет в среднем $-1,15$ В. По величине $E_{\text{ст}}$ и максимумам токов окисления/восстановления идентифицирован состав нерастворимой плёнки на поверхности электрода, которая представляет собой оксид (гидратированный) ReO_2 .

Более детальное изучение окислительно-восстановительных процессов с участием перренат-ионов и продуктов их восстановления проведено с использованием стационарного Hg-электрода в условиях циклической вольтамперометрии (ЦВА) (рис. 4). Регистрация вольтамперограмм без постоянного обновления поверхности электрода (в отличие от классической полярографии) при отно-

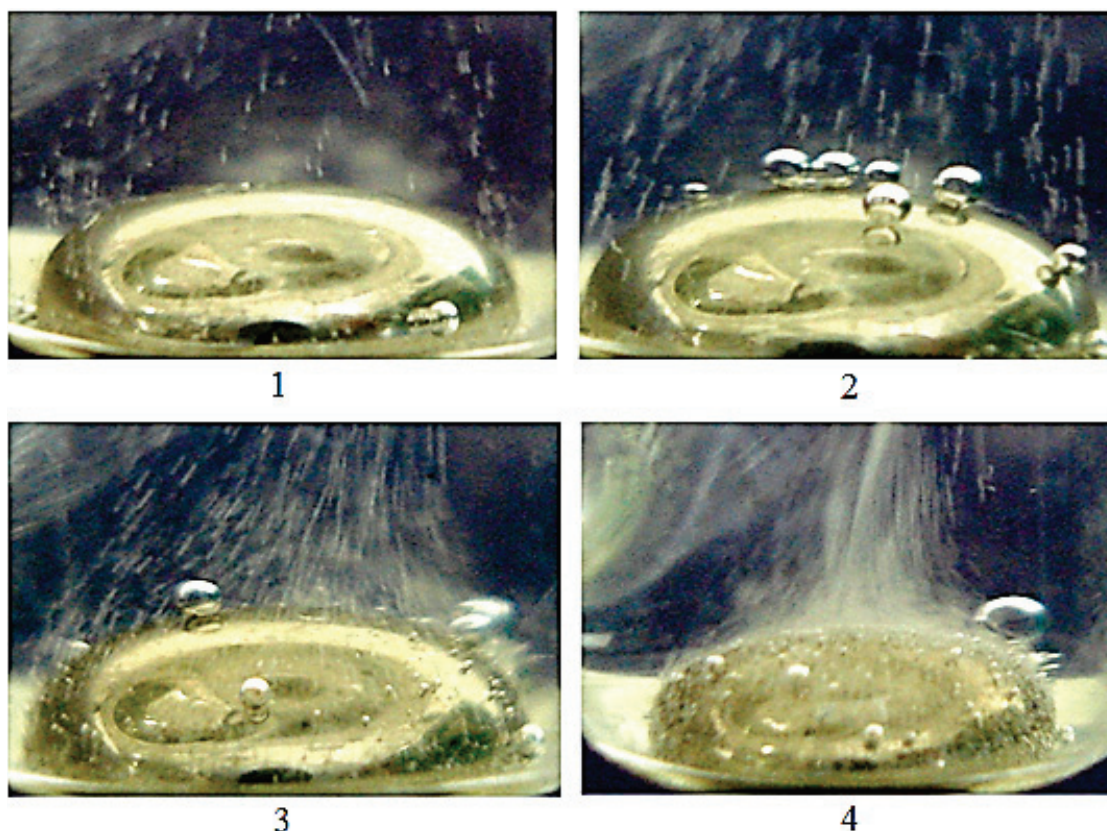


Рис. 3. Фотографии поверхности стационарного ртутного электрода при различных потенциалах потенциостатического электролиза растворов $1 \cdot 10^{-2} \text{ M ReO}_4^-$ (фоновый электролит 1 M NaOH), В: 1) $-1,4$; 2) $-1,5$; 3) $-1,6$; 4) $-1,7$

Fig. 3. Photographs of the surface of stationary Hg-electrode at different potentials of potentiostatic electrolysis of $1 \cdot 10^{-2} \text{ M ReO}_4^-$ solutions (supporting electrolyte 1 M NaOH), V: 1) $-1,4$; 2) $-1,5$; 3) $-1,6$; 4) $-1,7$

сительно высокой скорости развертки потенциалов позволила разграничить области потенциалов, в которых происходят процессы восстановления/окисления с изменением состояния деполаризатора. В зависимости от конечного отрицательного потенциала на катодном участке ЦВА проявляются один (рис. 4, а) или два максимума ($E_{к,1} = -1,47 \text{ В}$; $E_{к,2} \approx -1,62 \text{ В}$) и область образования водорода (рис. 4, б); на анодном участке наблюдается два максимума тока при $E_{а,1} = -0,95 \text{ В}$ и $E_{а,2} = -0,78 \text{ В}$ (рис. 4, а).

Пропорциональная зависимость величины тока электродного процесса от концентрации ReO_4^- соблюдается только для первого катодного максимума при $E_{к,1}$. Кроме того, для этого максимума характерна прямая пропорциональная зависимость величины тока от корня квадратного из скорости развертки потенциала $I_{к,1} = f(v^{1/2})$, а также обратно пропорциональная зависимость $I_{к,1}/v^{1/2} = f(v^{1/2})$ [29]. Взаимное расположение первого катодного и анодного максимумов (рис. 4, а), а также соотношение соответствующих значений токов подтверждает вывод о необратимости восстановления перренат-ионов, сделанный на основе данных полярографического эксперимента. Характер зависимости величин тока при потенциалах $E_{к,1}$ и $E_{а,1}$ от концентрации ReO_4^- свидетельствует о том, что анодному окислению подвергается нестабильное соединение

рения, концентрация которого значительно уменьшилась за время регистрации ЦВА.

Ключевой особенностью катодного процесса является то, что второй максимум тока при $E_{к,2}$ на ЦВА проявляется только при повторной регистрации вольтамперограммы без обновления поверхности электрода (рис. 4, б). При этом величина катодного тока при $E_{к,2}$ возрастает с каждым последующим катодно-анодным циклом при одной и той же концентрации раствора и достигает определенного предельного значения после 5...8 циклов. Потенциалы $E_{к,2}$ и начала выделения водорода с каждым повторением катодно-анодного цикла незначительно смещаются в направлении положительных потенциалов, тогда как положение $E_{к,1}$ практически не изменяется (рис. 4, б). Из анализа влияния условий регистрации ЦВА на особенности протекания наблюдаемых электродных процессов следует, что промежуточный продукт первоначального восстановления перренат-ионов, протекающего в области потенциалов первого максимума тока ($E_{к,1}$), участвует в последующей химической реакции. При этом на поверхности электрода накапливается нерастворимое соединение (ReO_2), которое подвергается дальнейшему восстановлению при более отрицательных потенциалах ($E_{к,2}$). Присутствие пленки оксида рения на поверхности электрода способствует снижению перенапряжения

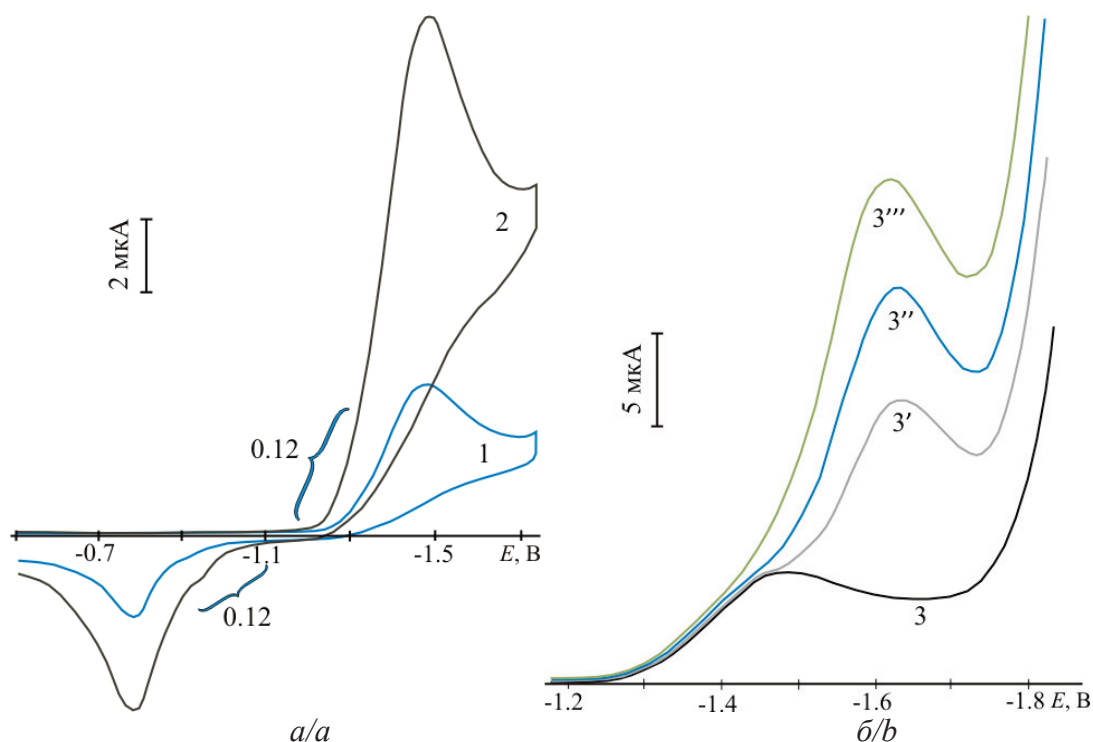


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы (катодно-анодные) стационарного ртутного электрода в деаэрированных растворах с различной концентрацией NH_4ReO_4 , М: 1) $1 \cdot 10^{-4}$; 2) $4 \cdot 10^{-4}$; 3) $8 \cdot 10^{-4}$ (3'–3''' – повтор регистрации без обновления электрода, фоновый электролит 1 М NaOH; скорость развертки потенциалов 50 мВ/с; значения тафельских коэффициентов b приведены на рисунке)

Fig. 4. Cyclic voltammograms (cathodic-anodic) of the hanging Hg-drop electrode in deaerated solutions with different perrhenate concentrations, М: 1) $1 \cdot 10^{-4}$; 2) $4 \cdot 10^{-4}$; 3) $8 \cdot 10^{-4}$ (3'–3''' – repeated cycles at the same Hg-drop; supporting electrolyte 1 М NaOH; sweep rate 50 mV/s; the Tafel coefficients are shown in the Figure)

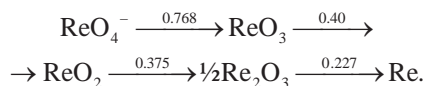
выделения водорода. Эти выводы хорошо согласуются с данными полярографического эксперимента о формировании нерастворимой пленки на поверхности катода и влиянии каталитических токов на величину предельного тока полярографической волны.

Для интерпретации окислительно-восстановительных процессов с участием перренат-ионов в условиях ЦВА проанализированы восходящие участки катодных и анодных максимумов тока с использованием уравнения Тафеля [29]. Соответствующие тафельские коэффициенты $b = dE/(d \lg I)$ приведены на рис. 4, а. Из полученных данных следует, что первоначальное восстановление ReO_4^- (первый катодный максимум) протекает как одноэлектронный процесс ($b_{k,1} = 0,12$), второй катодный максимум связан с восстановлением адсорбированного промежуточного продукта ($b_{k,2} = 0,28$), анодное окисление протекает как одноэлектронный процесс ($b_{a,1} = 0,12$) и окисление промежуточного адсорбированного соединения ($b_{a,2} \approx 0,3$), образующегося при $E_{k,2}$ (рис. 4). Обратно пропорциональная зависимость величины тока первого катодного максимума от скорости развертки потенциалов $I_{k,1}/v^{1/2} = f(v^{1/2})$ свидетельствует о протекании химической реакции [29] в приэлектродном слое раствора непосредственно после принятия ионом

ReO_4^- одного электрона. В результате этой реакции образуется ReO_2 , адсорбирующийся на поверхности электрода и подвергающийся дальнейшему катодному восстановлению, продукт которого окисляется при обратной (анодной) развертке потенциалов. В соответствии с данными о числе электронов, участвующих в электродных реакциях, а также составе нерастворимых промежуточных продуктов, изменение степеней окисления Re происходит в соответствии со схемами:

- катодные процессы:
 - ✓ $\text{Re}^{+7} + e \rightarrow \text{Re}^{+6}$ (электродная реакция);
 - ✓ $3\text{Re}^{+6} \rightarrow 2\text{Re}^{+7} + \text{Re}^{+4}$ (химическая реакция);
 - ✓ $\text{Re}^{+4} + e \rightarrow \text{Re}^{+3}$ (электродная реакция);
- анодные процессы:
 - ✓ $\text{Re}^{+6} - e \rightarrow \text{Re}^{+7}$ (электродная реакция);
 - ✓ $\text{Re}^{+3} - e \rightarrow \text{Re}^{+4}$ (электродная реакция).

Для обоснования предложенной схемы изменения степеней окисления рения в условиях ЦВА необходимо оценить устойчивость редокс-форм в среде растворов. С этой целью были проведены расчёты стандартных потенциалов ренийсодержащих редокс-пар для различных значений pH по данным [30]:



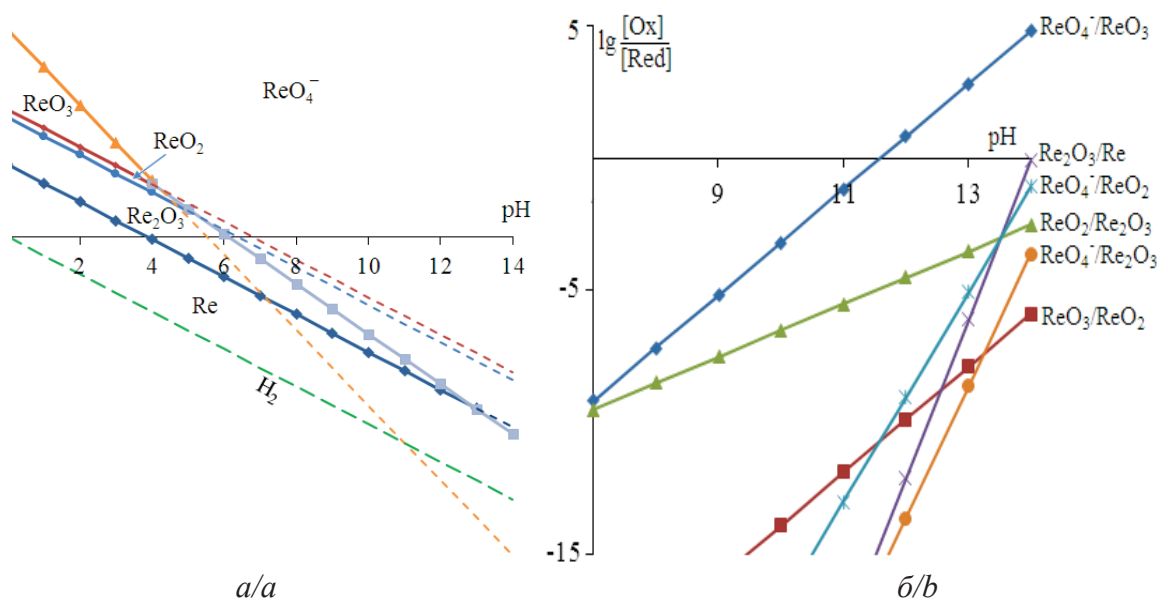


Рис. 5. Диаграмма $E_{(ст.в.)}$ -pH для системы Re-H₂O (а) и зависимости логарифмов отношения равновесных активностей различных редокс-пар рения от pH при фиксированном потенциале $E_{(ст.в.)} = -0,6$ В (б) ($c_o(\text{ReO}_4^-) = 0,01$ М; 25 °С; расчёты проведены по данным [30])

Fig. 5. Potential-pH diagram (a) for Re-H₂O system and logarithmic dependences (b) of equilibrium activities of different Re redox-couples on pH at $E_h = -0,6$ V ($c_o(\text{ReO}_4^-) = 0,01$ M; 25 °C; calculations were performed using the data [30])

В соответствии с расчётной диаграммой E -pH (рис. 5, а) термодинамически устойчивыми формами рения в деаэрированных водных растворах при отсутствии комплексообразователей являются перренат-ионы, оксиды (гидратированные) Re (VI), Re (IV), Re (III) и металлический рений.

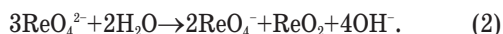
Образование ренид-ионов Re^- при катодном восстановлении в водных растворах до настоящего времени не является однозначно установленным фактом [31], поэтому область устойчивости этих ионов на диаграмме не отмечена. В кислой среде при положительных потенциалах (ст.в.э.) термодинамически устойчивыми являются соединения со степенями окисления рения от +3 до +7, а также металлический рений (рис. 5, а). В нейтральной и щелочной средах в области положительных потенциалов устойчивой является только окисленная форма ReO_4^- . В области отрицательных потенциалов вплоть до потенциала восстановления воды термодинамически возможным является восстановление перренат-ионов до всех указанных выше восстановленных форм (рис. 5, а). При этом преобладающими по величине равновесных активностей при $\text{pH} \geq 13$ и потенциале $-0,6$ В (ст.в.э.) являются восстановленные формы ReO_2 и Re_2O_3 в равновесии с ReO_3 и ReO_4^- (рис. 5, б); при $\text{pH} < 9$ преобладающей восстановленной формой становится металлический рений в равновесии с Re_2O_3 . Следовательно, в условиях проводимого эксперимента при электролизе растворов ReO_4^- с $\text{pH} \geq 13$ в области потенциалов, предшествующих потенциалу выделения водорода, в составе продуктов катодного восстановления должны преобладать оксиды Re_2O_3 и ReO_2 . Наименьшее значение равновесной

активности ReO_3 среди других продуктов восстановления ReO_4^- (рис. 5, б) объясняется высокой скоростью диспропорционирования производных Re (VI) [18]. Таким образом, предложенная схема изменения степеней окисления рения при восстановлении на ртутном катоде в сильнощелочной среде согласуется с термодинамическими расчетами.

На основании полученных результатов установлена последовательность протекания окислительно-восстановительных процессов в щелочных растворах перрената аммония на ртутном электроде, заключающаяся в следующем. В условиях катодной поляризации отрицательнее потенциала $-1,15$ В (стационарный потенциал ртутного электрода в исследуемой системе) происходит одноэлектронный процесс восстановления ионов ReO_4^- :

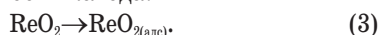


Производные Re (VI) в щелочной среде крайне неустойчивы, поскольку при $\text{pH} > 11$ стандартный потенциал Re (VII)/Re (VI) принимает более отрицательные значения, чем потенциал восстановления воды (рис. 5, а). Очевидно, что потенциал восстановления перренатов на ртутном электроде также определяется существенным смещением стандартного потенциала этой редокс-пары в область отрицательных потенциалов с ростом pH раствора (рис. 5, а). Интересно отметить, что аналогичная одноэлектронная стадия восстановления ReO_4^- до ReO_4^{2-} установлена с использованием полярографии в неводной среде, в которой ренаты (VI) более устойчивы [32]. В приэлектродном слое раствора ионы ReO_4^{2-} подвергаются быстрому диспропорционированию в соответствии со схемой:



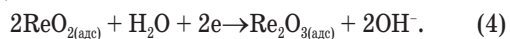
Протекание химической стадии (2) после предшествующей электродной реакции (1) подтверждается обратно пропорциональной зависимостью величины тока первого катодного максимума от скорости развертки потенциалов $I_{\kappa,1}/v^{1/2} = f(v^{1/2})$ [29], а также по существенному снижению величины $I_{\kappa,1}$ при многократном повторении циклов в интервале потенциалов $-1,1 \dots -1,5$ В за счет формирования на поверхности электрода нерастворимой пленки ReO_2 . В растворах с низкой концентрацией ReO_4^- ($c < 5 \cdot 10^{-4}$ М) каталитический эффект реакции (2) незначителен, поэтому зависимость величины предельного тока от концентрации деполяризатора в условиях классической полярографии близка к линейной. Вклад каталитического тока в суммарное значение предельного тока восстановления перренат-ионов экспериментально подтвержден высоким значением температурного коэффициента тока (5,2 %/градус). В растворах с более высокой концентрацией начинает проявляться каталитический эффект за счет частичной регенерации исходной окисленной формы ReO_4^- по реакции (2), что обуславливает завышенные значения предельного тока.

При протекании реакции (2) образуются частицы нерастворимого оксида ReO_2 , которые адсорбируются на поверхности катода:



Стадия адсорбции (3) идентифицирована по линейной зависимости величины предельного тока восстановления от высоты столба капяющего электрода (рис. 2, а). Нужно отметить, что присутствие оксидов ReO_3 и ReO_2 в составе катодных осадков зафиксировано при восстановлении перренатов как в кислой, так и в щелочной среде на твердых электродах [33, 34].

При потенциалах отрицательнее $-1,45$ В происходит восстановление адсорбированного оксида Re (IV):



Этот процесс отображается на ЦВА в виде второго катодного максимума при $-1,62$ В (рис. 4, б), на полярографической волне аналогичный максимум проявляется при высоких концентрациях ReO_4^- в области потенциалов достижения предельного тока (рис. 1, а). В щелочной среде оксид Re_2O_3 устойчив в области отрицательных потенциалов (рис. 5). Формирование пленки нерастворимого продукта $\text{Re}_2\text{O}_{3(\text{адс})}$ приводит к уменьшению свободной поверхности электрода и электропроводности системы, что обуславливает снижение предельного тока восстановления ReO_4^- в области $-1,7$ В (вогнутый участок полярографической волны; рис. 1, а).

При потенциалах отрицательнее $-1,75$ В в условиях классической полярографии и ЦВА наблюдается существенное возрастание катодного тока за счет выделения водорода (рис. 1, а; 4, б). На чистой поверхности ртути этот процесс протекает

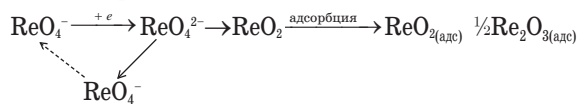
при более отрицательных потенциалах. Причиной существенного смещения потенциала в направлении положительных потенциалов является снижение перенапряжения выделения водорода на пленке оксидов Re, этот эффект описан в литературе [35]. В условиях продолжительного стационарного электролиза растворов с высокой концентрацией ReO_4^- частицы оксидов Re образуются при менее отрицательных потенциалах ($-1,4$ В), в точках контакта оксидов с поверхностью электрода происходит локальное образование пузырьков водорода (рис. 3).

Анодное окисление ReO_3 и Re_2O_3 до ReO_2 в условиях ЦВА протекает при потенциалах положительнее $-1,15$ В (рис. 4, а). Положение максимумов анодного тока, а также значение стационарного потенциала Hg-электрода хорошо воспроизводятся в независимом эксперименте с использованием оксида Re (IV), синтезированного путем восстановления ReO_4^- металлическим цинком. Дальнейшее повышение потенциала электрода приводит к окислению твердого ReO_2 , процесс окисления при этом протекает в широком интервале потенциалов вплоть до потенциала окисления ртути и проявляется на вольтамперограммах в виде нескольких плохо воспроизводимых максимумов. Очевидно, такая особенность процесса окисления ReO_2 определяется его электропроводностью в условиях анодной поляризации, сплошностью оксидной пленки и её контактом с поверхностью Hg-электрода.

Выводы

1. Процесс восстановления перренат-ионов ($1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-2}$ М) в щелочной среде ($1 \dots 10$ М NaOH) в условиях классической полярографии с использованием капяющего ртутного электрода протекает в интервале потенциалов $-1,20 \dots -1,75$ В (нас. х.с.э.) и отображается на полярограммах в виде одной волны (постоянноточковая полярография, $E_{1/2} = -1,40 \dots -1,47$ В) или максимума (переменноточковая полярография, $E_{\text{max}} = -1,52 \dots -1,56$ В) катодного тока. Процесс является необратимым с суммарным числом участвующих электронов, равным двум. В области относительно высоких концентраций $c(\text{ReO}_4^-) > 1 \cdot 10^{-4}$ М величина катодного тока включает каталитическую и адсорбционную составляющие.
2. На основании данных циклической вольтамперометрии со стационарным ртутным электродом установлено, что начальной стадией катодного восстановления ReO_4^- является одноэлектронная электродная реакция, которая далее сопровождается химической реакцией диспропорционирования нестабильного промежуточного продукта Re (VI) с образованием устойчивых форм ReO_4^- и ReO_2 . Нерастворимый оксид ReO_2 образует на поверхности электрода пленку и подвергается дальнейшему восстановле-

нию с образованием Re_2O_3 . Формирование поверхностной плёнки оксидов Re является причиной снижения перенапряжения выделения водорода. По результатам ЦВА предложена схема последовательности катодного восстановления ионов ReO_4^- в интервале потенциалов $-1,20 \dots -1,75$ В, согласующаяся с данными классической полярографии и термодинамическими расчетами:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Heat-Resistant Materials / Ed. by J.R. Davis. – Ohio, US: ASM International, Materials Park, 1997. – 597 p.
- Highly active and selective supported rhenium catalysts for aerobic oxidation of n-hexane and n-heptane / G. Mishra, E. Alegria, A. Pombeiro, L. Martins // *Catalysts*. – 2018. – V. 8. – № 3. DOI: 10.3390/catal8030114.
- Carbon aerogel supported palladium-ruthenium nanoparticles for electrochemical sensing and catalytic reduction of food dye / B. Thirumalraj, C. Rajkumar, S.-M. Chen, P. Veerakumar, P. Perumale, S.-B. Liu // *Sensors and Actuators B*. – 2018. – V. 257. – P. 48–59.
- Activated porous carbon supported rhenium composites as electrode materials for electrocatalytic and supercapacitor applications / P. Veerakumar, C. Rajkumar, S.-M. Chen, B. Thirumalraj, K.-C. Lin // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 271. – P. 433–447.
- Well-dispersed rhenium nanoparticles on three-dimensional carbon nanostructures: Efficient catalysts for the reduction of aromatic nitro compounds / P. Veerakumar, P. Thanasekaran, K.-C. Lin, S.-B. Liu // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017. – V. 506. – P. 271–282.
- Evdokimova O.V., Pechishcheva N.V., Shunyaev K.Yu. Up-to-date methods for the determination of rhenium // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2012. – V. 67. – № 9. – P. 741–753.
- Kolpakova N.A., Gol'ts L.G. Determination of rhenium in mineral raw materials by stripping voltammetry // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2007. – V. 62. – № 4. – P. 377–381.
- Оськина Ю.А., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. Определение рения вольтамперометрическим методом // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 8. – С. 687–691.
- Ghasemi R., Valefi Z. Electrodeposition of rhenium-base layer as a diffusion barrier between the NiCoCrAlY coating and a Ni-based superalloy // *J. Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 732. – P. 470–485.
- Kuznetsova O.G., Levin A.M., Sevostyanov M.A., Bolshih A.O. The improvement of rhenium recovery technology from W-Re alloys // *Journal of Physics: Conf. Series*. – 2018. – V. 1134. – P. 012032(1–6).
- Lever A.B.P. Electrochemical parametrization of rhenium redox couples // *Inorganic Chemistry*. – 1991. – V. 30. – № 9. – P. 1980–1985.
- Lingane J. Polarographic investigation of rhenium compounds. I. Reduction of perrhenate ion at the dropping mercury electrode // *J. Am. Chem. Soc.* – 1942. – V. 64. – № 4. – P. 1001–1007.
- Rulfs Ch.L., Elving Ph. Oxidation levels of rhenium. 1. Polarographic and coulometric reduction of perrhenate // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73. – № 7. – P. 3284–3286.
- Polarographic study of manganese, technetium and rhenium / R. Colton, J. Dalziel, W.P. Griffith, G. Wilkinson // *J. Chem. Soc.* – 1960. – V. 1. – P. 71–78.
- Rulfs C.L., Boyd G.E. Recent developments in the analytical chemistry of rhenium and technetium // *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 1970. – V. 1. – № 3. – P. 334–375.
- Hindman J.C., Wehner P. Electrolytic reduction of perrhenate. I. Studies in perchloric, ethanesulfonic, trifluoroacetic and hydrochloric acids // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. – V. 75. – № 12. – P. 2869–2872.
- Chen H.-Y., Neeb R. Untersuchungen zum polarographischen Verhalten des Rheniums // *Fresenius Z. Anal. Chem.* – 1985. – V. 320. – P. 247–251.
- Shropshire J.A. Electrochemical reduction of perrhenate in sulfuric acid solution // *J. Electroanal. Chem.* – 1968. – V. 16. – P. 275–278.
- Letcher D.W., Cardwell T.J., Magee R.J. A study of the electrochemical behaviour of perrhenate ion in aqueous solution // *J. Electroanal. Chem.* – 1970. – V. 25. – P. 473–479.
- Letcher D.W., Cardwell T.J., Magee R.J. The polarographic reduction of perrhenate ion. Part II // *J. Electroanal. Chem.* – 1971. – V. 30. – P. 93–99.
- Magee R.J., Scott I.A.P., Wilson C.L. Some aspects of the polarographic behaviour of technetium and rhenium // *Talanta*. – 1959. – V. 2. – P. 376–379.
- Geyer V.R. Zur polarographischen Reduktion des Rheniums // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1950. – B. 263. – S. 47–62.
- Пахомова К.С., Волкова Л.П. Полярографическое определение микрограммовых количеств рения // *Завод. лаб.* – 1959. – Т. 25. – № 11. – С. 1291–1292.
- Затулина О.С., Дьякова А.П., Ломакина Т.П. Осциллополярографические характеристики перренат-иона // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* – 1974. – Т. 17. – № 11. – С. 1728–1729.
- Рубинская Т.Я., Майрановский С.Г. О восстановлении перренат-иона на ртутном капельном электроде в щелочных и нейтральных средах // *Электрохимия*. – 1971. – Т. 7. – № 10. – С. 1403–1408.
- Восстановление рения (VII) и его определение в концентрированных растворах щелочей методом хроноамперометрии с линейной разверткой потенциала / А.Б. Исмагулова, В.А. Заринский, Л.В. Борисова, А.Н. Ермаков, А.М. Демкин // *Ж. Аналит. химии*. – 1979. – Т. 34. – № 9. – С. 1783–1786.
- Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. – М.: Мир, 1965. – 559 с.
- Гладышев В.П., Ковалева С.В., Сариева Л.С. Изучение особенностей поведения элементов, обладающих низкой растворимостью в руту, методом переменноточковой полярографии // *Ж. Аналит. химии*. – 1982. – Т. 37. – № 10. – С. 1762–1766.
- Instrumental Methods in Electrochemistry / D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson. – Oxford: Woodhead Publishing, 2001. – 442 p.
- Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 242 с.

31. The hydrogen evolution reaction on rhenium metallic electrodes: a selected review and new experimental evidence / R. Garcia-Garcia, G. Ortega-Zarzosa, M.E. Rincón, G. Orozco // *Electrocatalysis*. – 2015. – V. 6. – № 3. – P. 263–273.
32. Astheimer L., Schwochau K. Electrochemical reduction of MnO_4^- , TcO_4^- and ReO_4^- in organic solvents // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1976. – V. 3. – № 8. – P. 1131–1134.
33. Vargas-Uscategui A., Mosquera E., Cifuentes L. Analysis of the electrodeposition process of rhenium and rhenium oxides in alkaline aqueous electrolyte // *Electrochim. Acta*. – 2013. – V. 109. – P. 283–290.
34. Communication – a mechanistic study on electrodeposition of rhenium from acidic solution of ammonium perrhenate / H. Cao, D. Chai, L. Wu, G. Zheng // *J. Electrochem. Soc.* – 2017. – V. 164. – № 13. – P. D825–D827.
35. Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by rhenium oxides electrodeposited by pulsed-current / A. Vargas-Uscategui, E. Mosquera, B. Chornik, L. Cifuentes // *Electrochim. Acta*. – 2015. – V. 178. – P. 739–747.

Поступила 14.03.2019 г.

Информация об авторах

Ковалева С.В., доктор химических наук, профессор кафедры химии и методики обучения химии биолого-химического факультета Томского государственного педагогического университета.

Шабанова И.А., кандидат педагогических наук, доцент кафедры химии и методики обучения химии биолого-химического факультета Томского государственного педагогического университета.

Коршунов А.В., доктор химических наук, профессор отделения естественных наук Школы базовой инженерной подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 544.653

PECULIARITIES OF CATHODIC REDUCTION OF RHENIUM (VII) IN ALKALINE ELECTROLYTES

Svetlana V. Kovaleva¹,
svetkovaleva@rambler.ru

Irina A. Shabanova¹,
timobix555@yandex.ru

Andrey V. Korshunov²,
korshunov@tpu.ru

¹ Tomsk State Pedagogical University,
60, Kievskaya street, Tomsk, 634061, Russia.

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

Relevance. Rhenium and its alloys are refractory, heat-resistant, high-temperature, and corrosion-resistant materials which are used in aircraft and rocket engineering, electrical engineering, in production of catalysts. Rhenium belongs to rare elements, this necessitates the improvement of technological processes for its extraction from natural raw materials and waste materials, as well as improving the accuracy of analytical methods for its determination. Electrochemical methods are optimal in terms of cost, expressiveness and availability for analysis and processing of rhenium-containing raw materials. In this regard, the study of the regularities of the electrode processes involving rhenium and its compounds is relevant.

The aim of the research is to establish the sequence of cathodic reduction of perrhenate ions in alkaline electrolytes.

Objects: ammonium perrhenate solutions, sodium hydroxide solutions.

Methods: direct and alternating current polarography, cyclic voltammetry, accumulative potentiostatic electrolysis.

Results. The authors have determined the interval of potentials of cathodic reduction of ReO_4^- ions ($1 \cdot 10^{-5}$... $1 \cdot 10^{-2}$ M) in alkaline medium ($1 \dots 10$ M NaOH) at mercury electrodes is $-1,25 \dots -1,75$ V (sat. Ag/AgCl/KCl). A significant contribution of catalytic and adsorption current components to the total value of cathodic current was established on the basis of temperature dependence of limiting current and current dependence on height of dropping Hg-electrode column. A sequence for reduction of ReO_4^- in alkaline electrolytes was established using cyclic voltammetry, and a scheme of the cathodic process was proposed which includes electrode, chemical and adsorption stages. Experimental data on potentiostatic electrolysis and on voltammetry of chemically synthesized ReO_2 were used to interpret the polarographic results. The paper demonstrates the importance of the obtained results for analytical determination of rhenium.

Key words:

Perrhenate ions, alkaline electrolytes, polarography, cyclic voltammetry, mercury electrode, cathodic process.

REFERENCES

1. *Heat-Resistant Materials*. Ed. by J.R. Davis. Ohio, US, ASM International, Materials Park, 1997. 597 p.
2. Mishra G., Alegria E., Pombeiro A., Martins L. Highly active and selective supported rhenium catalysts for aerobic oxidation of n-hexane and n-heptane. *Catalysts*, 2018, vol. 8, no. 3. DOI: 10.3390/catal8030114.
3. Thirumalraj B., Rajkumar C., Chen S.-M., Veerakumar P., Perumale P., Liu S.-B. Carbon aerogel supported palladium-ruthenium nanoparticles for electrochemical sensing and catalytic reduction of food dye. *Sensors and Actuators B*, 2018, vol. 257, pp. 48–59.
4. Veerakumar P., Rajkumar C., Chen S.-M., Thirumalraj B., Lin K.-C. Activated porous carbon supported rhenium composites as electrode materials for electrocatalytic and supercapacitor applications. *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 271, pp. 433–447.
5. Veerakumar P., Thanasekaran P., Lin K.-C., Liu S.-B. Well-dispersed rhenium nanoparticles on three-dimensional carbon nanostructures: Efficient catalysts for the reduction of aromatic nitro compounds. *J. Coll. Int. Sci.*, 2017, vol. 506, pp. 271–282.
6. Evdokimova O.V., Pechishcheva N.V., Shunyaev K.Yu. Up-to-date methods for the determination of rhenium. *J. Anal. Chem.*, 2012, vol. 67, no. 9, pp. 741–753.
7. Kolpakova N.A., Gol'ts L.G. Determination of rhenium in mineral raw materials by stripping voltammetry. *Rus. J. Anal. Chem.*, 2007, vol. 62, no. 4, pp. 377–381.
8. Os'kina Yu.A., Gorchakov E.V., Kolpakova N.A. *Opredelenie re-niya voltamperometricheskim metodom* [Determination of rhenium by voltammetric method]. *Fundamental research*, 2013, no. 8, pp. 687–691.
9. Ghasemi R., Valefi Z. Electrodeposition of rhenium-base layer as a diffusion barrier between the NiCoCrAlY coating and a Ni-based superalloy. *J. Alloys and Compounds*, 2018, vol. 732, pp. 470–485.
10. Kuznetsova O.G., Levin A.M., Sevostyanov M.A., Bolshih A.O. The improvement of rhenium recovery technology from W-Re alloys. *Journal of Physics: Conf. Series*, 2018, vol. 1134, pp. 012032(1–6).
11. Lever A.B.P. Electrochemical parametrization of rhenium redox couples. *Inorg. Chem.*, 1991, vol. 30, no. 9, pp. 1980–1985.
12. Lingane J. Polarographic investigation of rhenium compounds. I. Reduction of perrhenate ion at the dropping mercury electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, vol. 64, no. 4, pp. 1001–1007.
13. Rulfs Ch.L., Elving Ph. Oxidation levels of rhenium. 1. Polarographic and coulometric reduction of perrhenate. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, vol. 73, no. 7, pp. 3284–3286.
14. Colton R., Dalziel J., Griffith W.P., Wilkinson G. Polarographic study of manganese, technetium and rhenium. *J. Chem. Soc.*, 1960, vol. 1, pp. 71–78.
15. Rulfs C.L., Boyd G.E. Recent developments in the analytical chemistry of rhenium and technetium. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1970, vol. 1, no. 3, pp. 334–375.

16. Hindman J.C., Wehner P. Electrolytic reduction of perrhenate. I. Studies in perchloric, ethanesulfonic, trifluoroacetic and hydrochloric acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75, no. 12, pp. 2869–2872.
17. Chen H.-Y., Neeb R. Untersuchungen zum polarographischen Verhalten des Rheniums [Studies on the polarographic behavior of rhenium]. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1985, vol. 320, pp. 247–251. In Ger.
18. Shropshire J.A. Electrochemical reduction of perrhenate in sulfuric acid solution. *J. Electroanal. Chem.*, 1968, vol. 16, pp. 275–278.
19. Letcher D.W., Cardwell T.J., Magee R.J. A study of the electrochemical behaviour of perrhenate ion in aqueous solution. *J. Electroanal. Chem.*, 1970, vol. 25, pp. 473–479.
20. Letcher D.W., Cardwell T.J., Magee R.J. The polarographic reduction of perrhenate ion. Part II. *J. Electroanal. Chem.*, 1971, vol. 30, pp. 93–99.
21. Magee R.J., Scott I.A.P., Wilson C.L. Some aspects of the polarographic behaviour of technetium and rhenium. *Talanta*, 1959, vol. 2, pp. 376–379.
22. Geyer V.R. Zur polarographischen Reduktion des Rheniums [About the polarographic reduction of rhenium]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1950, no. 263, pp. 47–62. In Ger.
23. Pakhomova K.S., Volkova L.P. Polarograficheskoe opredelenie mikrogrammovykh kolichestv reniya [Polarographic determination of micro-quantities of rhenium]. *Plant Laboratory*, 1959, vol. 25, no. 11, pp. 1291–1292.
24. Zatulina O.S., Diakova A.P., Lomakina T.P. Ostsillopolarograficheskie kharakteristiki perrenat-iona [Oscillopolarographic characteristics of perrhenate-ion]. *Rus. J. Chem. Chem. Technol.*, 1974, vol. 17, no. 11, pp. 1728–1729.
25. Rubinskaya T.Ya., Mayranovskii S.G. O vosstanovlenii perrenat-iona na rtutnom kapelnom electrode v shchelochnykh i neytralnykh sredakh [On reduction of perrhenate-ions at mercury dropping electrode in alkaline and neutral media]. *Rus. J. Electrochem.*, 1971, vol. 7, no. 10, pp. 1403–1408.
26. Ismagulova A.B., Zarinskii V.A., Borisova L.V., Ermakov A.N., Demkin A.M. Vosstanovlenie reniya (VII) i ego opredelenie v kontsentrirrovannykh rastvorakh shchelochey metodom khronoamperometrii s lineynoy razvertkoy potentsiala [Reduction of rhenium (VII) and its determination in concentrated alkali solutions by chronoamperometry with linear potential sweep]. *Rus. J. Anal. Chem.*, 1979, vol. 34, no. 9, pp. 1783–1786.
27. Heyrovsky J., Kuta J. *Principles of polarography*. NY, Academic Press, 1965. 582 p.
28. Gladyshev V.P., Kovaleva S.V., Sarieva L.S. Izuchenie osobennostey povedeniya elementov, obladayushchikh nizkoy rastvorimostyu v rtuti, metodom peremennotokovoy polyarografii [Peculiarities of a.c. polarographic behavior of elements with low solubility in mercury]. *Rus. J. Anal. Chem.*, 1982, vol. 37, no. 10, pp. 1762–1766.
29. Pletcher D., Greff R., Peat R., Peter L.M., Robinson J. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Oxford, Woodhead Publishing, 2001. 442 p.
30. Turyan Ya.I. *Okislitelno-vosstanovitelnye reaktsii i potentsialy v analiticheskoy khimii* [Redox reactions and potentials in analytical chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 242 p.
31. Garcia-Garcia R., Ortega-Zarzosa G., Rincón M. E., Orozco G. The hydrogen evolution reaction on rhenium metallic electrodes: a selected review and new experimental evidence. *Electrocatalysis*, 2015, vol. 6, no. 3, pp. 263–273.
32. Astheimer L., Schwochau K. Electrochemical reduction of MnO_4^- , TeO_4^- and ReO_4^- in organic solvents. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, vol. 3, no. 8, pp. 1131–1134.
33. Vargas-Uscategui A., Mosquera E., Cifuentes L. Analysis of the electrodeposition process of rhenium and rhenium oxides in alkaline aqueous electrolyte. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 109, pp. 283–290.
34. Cao H., Chai D., Wu L., Zheng G. Communication – a mechanistic study on electrodeposition of rhenium from acidic solution of ammonium perrhenate. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 13, pp. D825–D827.
35. Vargas-Uscategui A., Mosquera E., Chornik B., Cifuentes L. Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by rhenium oxides electrodeposited by pulsed-current. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 178, pp. 739–747.

Received: 14 March 2019.

Information about the authors

Svetlana V. Kovaleva, Dr. Sc., professor, Tomsk State Pedagogical University.

Irina A. Shabanova, Cand. Sc., associate professor, Tomsk State Pedagogical University.

Andrey V. Korshunov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК: 550.4:551.3:552.14

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЛАГУНЫ ИВАШКИНОЙ (БЫКОВСКИЙ ПОЛУОСТРОВ, МОРЕ ЛАПТЕВЫХ)

Гершелис (Панова) Елена Владимировна¹,
elenapanova@tpu.ru

Гончаров Иван Васильевич¹,
GoncharovI@tomsknipi.ru

Дударев Олег Викторович^{2,1},
dudarev@poi.dvo.ru

Рубан Алексей Сергеевич¹,
ruban@tpu.ru

Перевертайло Татьяна Геннадьевна¹,
ptg@tpu.ru

Щербакова Ксения Павловна²,
ksushok7@mail.ru

Шахова Наталья Евгеньевна¹,
shahova@tpu.ru

Семилетов Игорь Петрович^{2,1},
ipsemiletov@alaska.edu

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

² Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской Академии наук,
Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43

Актуальность. В настоящее время для прогнозирования глобальных климатических изменений особое значение имеет исследование природных механизмов функционирования арктической биогеохимической экосистемы с применением различных методов и аналитических подходов. Органическое вещество современных донных осадков, аккумулирующее гетерогенные сигналы различных процессов транспорта и трансформации углерода, является индикатором уникальных особенностей седиментогенеза и диагенеза осадков. Использование наборов высокоточных геохимических инструментов позволяет получить важную информацию о вкладе аллохтонной и автохтонной компоненты в состав органического вещества и таким образом внести вклад в понимание отдельных элементов современного арктического цикла углерода.

Цель исследования заключается в определении литологических и органо-геохимических особенностей отложений, накопленных в специфических лагунных условиях прибрежной части моря Лаптевых (Ивашкина лагуна, Быковский полуостров).

Материалы и методы. Объектом исследования был выбран разрез осадков в районе дельты реки Лена. Для оценки изменчивости молекулярного состава органического вещества в процессе накопления толщ осадков был исследован 18-метровый интервал керна скважины VD-13, пробуренной в центральной части Ивашкиной лагуны во время весенней арктической экспедиции 2013 г. Для образцов были определены их гранулометрические характеристики, а также проведены пиролитические и хромато-масс-спектрометрические исследования. Показано, что повышенное содержание органического углерода (C_{org}) в разрезе приурочено к пелитовой фракции осадков. Распределение *n*-алканов характеризуется доминированием высокомолекулярных нечетных гомологов, что указывает на повсеместно определяющий вклад высшей наземной растительности в формирование органического вещества, аккумулируемого в осадках. Тем не менее, вклад потенциально миграционной органической компоненты не исключен, так как для ряда образцов отмечается присутствие низкомолекулярной фракции *n*-алканов. Результаты пиролитического анализа образцов указывают на резкую изменчивость содержания C_{org} и летучих органических соединений с глубиной.

Ключевые слова:

Восточно-Сибирский шельф, донные осадки, органический углерод, пиролиз, современные осадки.

Введение

Моря Восточной Арктики (МВА) характеризуются рядом специфических особенностей, что способствует активному росту интереса научного общества к всестороннему изучению их природы. Одной из таких особенностей является наиболее ши-

рокий и мелководный в Мировом океане шельф, на более чем 80 % территории которого распространены реликтовые подводные мерзлые толщи [1–4]. Согласно оценкам, их мощность в прибрежной зоне достигает 500 м [5]. Результаты многолетних исследований убедительно доказывают, что шельф

МВА выступает не только уникальным хранилищем огромного количества органического углерода (C_{org}) в различных формах, но также представляет собой важнейшее звено арктической климатической системы, являясь основным источником парниковых газов – диоксида углерода (CO_2) и метана – в арктическом регионе [1, 6–12]. Кроме того, транспорт и трансформация эрозионного C_{org} определяют биогеохимический и седиментационный режим в МВА [13–15], что благодаря окислению ОУ до двуоксида углерода также проявляется в экстремальной асидификации вод [16].

Прогрессирующая деградация прибрежной и подводной мерзлой толщи [17] приводит к высвобождению и вовлечению в современный биогеохимический цикл гигантских объемов C_{org} , в результате чего вода арктических морей обогащается CO_2 , а в атмосферу выделяется огромное количество метана [1]. Потому в настоящее время особое значение имеет исследование природных механизмов функционирования арктической биогеохимической экосистемы с применением различных методов и аналитических подходов [18–21]. Органическое вещество (ОВ) современных донных осадков, аккумулирующее гетерогенные сигналы различных процессов транспорта и трансформации углерода, является индикатором уникальных особенностей седиментогенеза и диагенеза осадков. Использование наборов высокоточных геохимических инструментов позволяет получить важную информацию о вкладе аллохтонной и автохтонной компоненты в состав ОВ, уточнить особенности его распределения, в том числе в зонах документированной активной разгрузки восходящих газовых флюидов и таким образом внести вклад в понимание отдельных элементов современного арктического цикла углерода.

Целью данной работы являлось исследование некоторых геохимических особенностей отложений Ивашкиной лагуны, расположенной в юго-восточной части моря Лаптевых на южном побережье Быковского полуострова.

Район работ, материалы и методы исследований

В настоящей работе объектом исследования был выбран разрез специфических осадков в пределах лагуны, расположенной юго-восточнее дельты реки Лена. Для оценки изменчивости молекулярного состава ОВ в процессе накопления осадочных толщ был исследован керн скважины VD-13 в интервале 0–18 м, пробуренной в центральной части Ивашкиной лагуны во время весенней арктической экспедиции 2013 г. (рис. 1). Лагуна размером $2 \times 2,5$ км, расположенная в юго-восточной части Быковского полуострова, представляет собой почти замкнутую термокарстовую котловину, северный и восточный берега которой сложены позднеленоплейстоценовыми отложениями ледового комплекса, а западный берег – голоценовыми аласными отложениями [22]. Отбор керна из скважины VD-13 осуществлялся с помощью установки

разведочного бурения УРБ-4Т по методике, описанной в [17]. Глубина забоя скважины от поверхности дна составила 41,1 м.

Гранулометрический состав осадочного материала изучался на лазерном дифракционном анализаторе «Analysette 22 Fritsch» в лаборатории арктических исследований ТОИ ДВО РАН. Литологическая типизация осадков проводилась на основе трехкомпонентной классификации ТОИ ДВО РАН по соотношению содержания фракций песка (1–0,1 мм), алеврита (0,1–0,01 мм) и пелита (<0,01 мм) [23].

Для проведения анализов образцы размораживали при комнатной температуре в течение суток и далее гомогенизировали. Затем образцы доводили до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 45 °С. Выделение битумоида проводили хлороформом в аппарате Сокслета в течение 14 часов. Далее экстракты концентрировались на роторном испарителе и сушили до постоянного веса.

Общее содержание органического углерода, содержание минерального углерода, содержание легколетучих органических соединений, количество продуктов деструкции биогеополимеров в осадках по образцам керна определяли на пиролизаторе «Rock-Eval 6 Turbo» компании VINCI Technologies. Температурная программа: старт нагрева образца – 300 °С, выдержка 3 мин, далее нагрев до 650 °С со скоростью 25 °С/мин.

Анализ экстрактов проводили методом хромато-масс-спектрометрии на приборе SCION 436 GC TQ фирмы Bruker с использованием кварцевой капиллярной колонки HP-5MS (длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм).

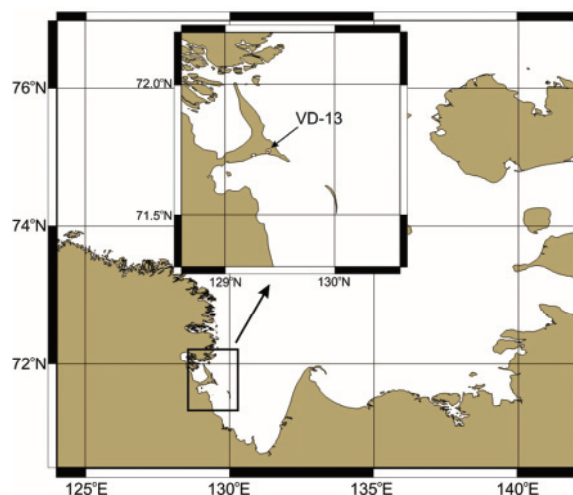


Рис. 1. Расположение скважины VD-13 (Ивашкина лагуна)

Fig. 1. Sampling location (VD-13 core, Ivashkina lagoon)

Традиционно пиролитический анализ Rock Eval применяется в нефтяной геологии для оценки генерационного потенциала нефтематеринских пород [24, 25]. Тем не менее, в последние годы все чаще метод стал использоваться и для исследования незрелого ОВ в современных осадках и почвах [26–28].

Пиролиз незрелого ОВ представляет собой сложный процесс, включающий в себя несколько стадий термодеструкции отдельных его компонентов с различными химическими свойствами и термической устойчивостью, поэтому пиролитические исследования современных осадков могут быть использованы в качестве инструмента для оценки диagenетической преобразованности вещества.

Результаты и обсуждение

Как было показано ранее [29, 30], Ивашкина лагуна представляет собой термокарстовое озеро, затопленное морем в результате термоабразии при постоянном уровне моря. Геологический разрез донных отложений её котловины является типичным для подобного рода образований. Верхние примерно 1,5–2 м представлены пелитовыми озёрно-лагунными образованиями, ниже залегают собственно озёрные отложения до глубины 3,7 м (рис. 2). В интервале 3,7–11 м озёрные отложения подстилаются преимущественно алевритовыми и песчаными таберальными образованиями – породами, которые образовались в результате протаивания отложений ледового комплекса, образовавшегося в позднем неоплейстоцене. После образования в начале голоцена первичного термокарстового озера породы ледового комплекса были уплотнены в подозерном талике и переотложены *in situ*, в результате чего по составу они почти не изменились, но строение их обусловлено уже процессами протаивания и уплотнения отложений, происшедшими в начале голоцена. Глубже залегают песчаные отложения с включениями мелкообломочного материала и растительного детрита, подстилающие отложения ледового комплекса и имеющие, вероятно, аллювиальное происхождение и среднелепесточный возраст.

Результаты пиролитического исследования образцов керна VD-13 современных осадков приведены в таблице. Наибольшее содержание $C_{орг}$ приходится на интервал 1,59–2,40 м от поверхности, сложенной преимущественно пелитовыми осадками (рис. 2). По мере углубления концентрация $C_{орг}$ неравномерно уменьшается; резкий скачок значений наблюдается на глубине 5,58–6,94 м.

Пик S1 (мг/г) показывает количество летучих органических соединений, уже присутствующих в образце. Пик S2 характеризует количество углеводородов, генерируемых в результате термической деструкции керогена в процессе их нагрева до 550 °C; при температуре T_{max} отмечается максимальная скорость выхода углеводородов.

Величина водородного индекса HI характеризует водородонасыщенность ОВ и отражает долю алифатической составляющей в структуре ОВ. Р. Штейн и Р. Макдональд в своей работе отмечают, что для незрелых осадков значения параметра HI маркируют генетическую принадлежность ОВ так же, как для зрелой органики данный параметр указывает на тип керогена [31, 32]. Так, значения $HI < 100$ мг/г вкпе с высоким кислородным индек-

сом ОI свидетельствуют о преимущественно терригенном глубоко окисленном ОВ (гумусовое вещество, кероген III типа), в то время как высокие значения (от 300 до 800) типичны для морского генезиса и преобладания восстановительных условий (сапропелевое вещество, кероген I и II типа) (рис. 3).

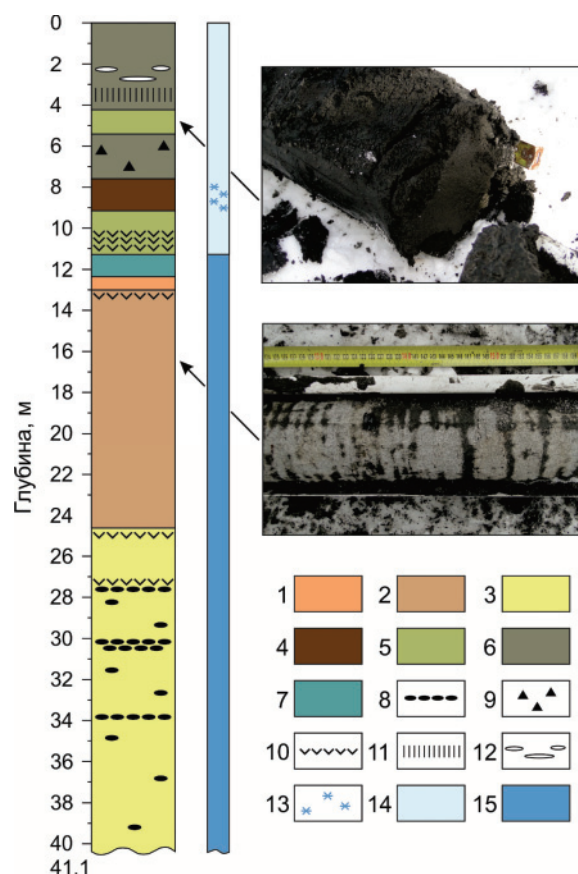


Рис. 2. Литологическая колонка по керну буровой скважины VD-13 (по данным лаборатории арктических исследований ТОИ ДВО РАН): 1 – крупнозернистый песок; 2 – среднезернистый песок; 3 – мелкозернистый песок; 4 – алеврит песчаный; 5 – алеврит пелитовый; 6 – пелит; 7 – миктит; 8 – гравийно-галечные прослои; 9 – единичная древесина; 10 – растительные остатки. Текстура отложений: 11 – вертикальная полосчатость; 12 – линзовидная; 13 – со шторами льда. Криогенное состояние отложений: 14 – охлажденное; 15 – мерзлое

Fig. 2. Lithological column for VD-13 core (data of POI FEB RAS Arctic Research Laboratory): 1 is the coarse-grained sand; 2 is the medium-grained sand; 3 is the fine-grained sand; 4 is the sandy silt; 5 is the pelitic aleurite; 6 is the pelite; 7 is the myctitis; 8 is the gravel-pebble interlayers; 9 is the debris; 10 are the plant remains. Sediments texture: 11 – vertical banding; 12 – lenticular; 13 – with ice schlieren. Sediments cryogenic state: 14 – cooled; 15 – frozen

Пик S1 (мг/г) показывает количество летучих органических соединений, уже присутствующих в образце. Пик S2 характеризует количество углеводородов, генерируемых в результате термической деструкции керогена в процессе их нагрева до 550 °C; при температуре T_{max} отмечается максимальная скорость выхода углеводородов.

Таблица. Результаты пиролитических и хромато-масс-спектрометрических исследований образцов

Table. Rock-Eval and GC-MS analysis data

Глубина отбора, см Sampling depth, cm	S1	S2	T _{max} , °C	HI	OI	TOC, % мас. % wt	CPI	OEP ₁₇	OEP ₁₉	C ₁₄ -C ₁₉ / C ₁₄ -C ₃₅	C ₁₅ +C ₁₇ +C ₁₉ / C ₂₇ +C ₂₉ +C ₃₁
	мг/г/mg/g	мг/г/mg/g		мг/г/mg/g	мг/г/mg/g						
36	0,20	2,17	423	108	167	2,00	4,65	1,22	1,52	0,20	0,30
159	0,21	2,52	424	108	175	2,33	5,99	1,12	1,44	0,13	0,16
240	0,22	3,43	429	154	160	2,23	4,18	1,08	1,18	0,12	0,16
390	0,12	2,78	424	150	193	1,85	4,41	1,25	1,18	0,15	0,20
558	0,06	1,33	421	100	302	1,33	3,84	1,09	0,86	0,09	0,12
694	0,00	0,04	–	10	349	0,41	–	–	–	–	–
827	0,00	0,15	–	28	283	0,54	–	–	–	–	–
940	0,00	0,06	–	20	450	0,30	–	–	–	–	–
1023	0,00	0,11	–	16	639	0,67	–	–	–	–	–
1126	0,00	0,06	–	11	156	0,55	–	–	–	–	–
1228	0,06	0,57	–	57	151	0,96	–	–	–	–	–
1290	0,00	0,00	–	0	433	0,09	–	–	–	–	–
1405	0,00	0,09	–	24	145	0,38	–	–	–	–	–
1524	0,00	0,00	–	0	353	0,15	–	–	–	–	–
1624	0,00	0,00	–	0	325	0,08	–	–	–	–	–
1710	0,00	0,00	–	0	455	0,11	–	–	–	–	–
1790	0,01	0,00	–	0	468	0,19	–	–	–	–	–

Примечание: TOC – total organic carbon (количество органического углерода), % мас.; S1 – количество летучих (300 °C) органических соединений, мг/г породы; S2 – количество летучих продуктов деструкции органического вещества, мг/г породы; HI – водородный индекс S2×100/TOC, мг продуктов деструкции/г органического углерода. CPI, OEP, C₁₄-C₁₉/C₁₄-C₃₅, C₁₅+C₁₇+C₁₉/C₂₇+C₂₉+C₃₁ – индексы соотношения четных и нечетных n-алканов

Note: TOC – total organic carbon (amount of organic carbon), % by weight; S1 – amount of volatile (300 °C) organic compounds, mg/g of rock; S2 – amount of volatile organic matter degradation products, mg/g of rock; HI – hydrogen index S2×100/TOC, mg of degradation products/g of organic carbon. CPI, OEP, C₁₄-C₁₉/C₁₄-C₃₅, [C₁₅+C₁₇+C₁₉/C₂₇+C₂₉+C₃₁ – indices of odd and even n-alkanes interrelations

Величина водородного индекса HI характеризует водородонасыщенность ОВ и отражает долю алифатической составляющей в структуре ОВ. Р. Штейн и Р. Макдональд в своей работе отмечают, что для незрелых осадков значения параметра HI маркируют генетическую принадлежность ОВ так же, как для зрелой органики данный параметр указывает на тип керогена [31, 32]. Так, значения HI < 100 мг/г вкупе с высоким кислородным индексом OI свидетельствуют о преимущественно терригенном глубоко окисленном ОВ (гумусовое вещество, кероген III типа), в то время как высокие значения (от 300 до 800) типичны для морского генезиса и преобладания восстановительных условий (сапропелевое вещество, кероген I и II типа) (рис. 3).

Для ОВ современных осадков T_{max}, как правило, составляет < 425 °C. Сопоставление значений T_{max} и индекса HI также позволяет получить информацию о составе ОВ.

Увеличение водородного индекса указывает на более восстановительные условия осадконакопления. К наиболее окисленным осадкам следует отнести нижние интервалы, которые с учетом низкого содержания C_{орг}, могут свидетельствовать об активном взаимодействии осадков с насыщенными кислородом водами. Соотнесение T_{max} и HI указывает на смешение источников C_{орг} с ожидаемым значительным вкладом морской органики в верхних горизонтах разреза.

Повышенное содержание ТОС и HI в верхних горизонтах разреза свидетельствует о более тонком

гранулометрическом составе отложений и накоплении их в восстановительных условиях. Это позволяет считать, что их формирование происходило в озёрных и озёрно-лагунных условиях. Ниже по разрезу, там, где увеличивается кислородный индекс и уменьшается содержание C_{орг}, эти параметры характеризуют древние аллювиальные отложения. Неравномерное изменение этих характеристик с глубиной отражает, по всей видимости, неравномерное распределение ОВ в слоистых аллювиальных толщах.

В данном интервале также отмечаются скачки значений HI и OI, что указывает на резкую смену обстановки осадконакопления с восстановительной на окислительную или на вклад аллохтонного глубоко окисленного материала (интервалы 12,28–12,90 и 10,23–11,26 м) (рис. 4, б, в). Однако, учитывая в целом низкие содержания C_{орг} и практически полное отсутствие идентифицированного пика S1, необходимо принимать во внимание возможную большую погрешность при расчете индексов HI и OI.

Для исследования методом хромато-масс-спектрометрии были выбраны пять образцов верхней части разреза в интервале 0,36–5,58 м, так как лишь они содержали в своем составе летучие органические соединения (пик S1) в достаточном для анализа количестве. Значения параметров S1 и S2 для указанного интервала устойчиво коррелируют с общим количеством органического углерода в осадке (ТОС) (рис. 5, а, б).

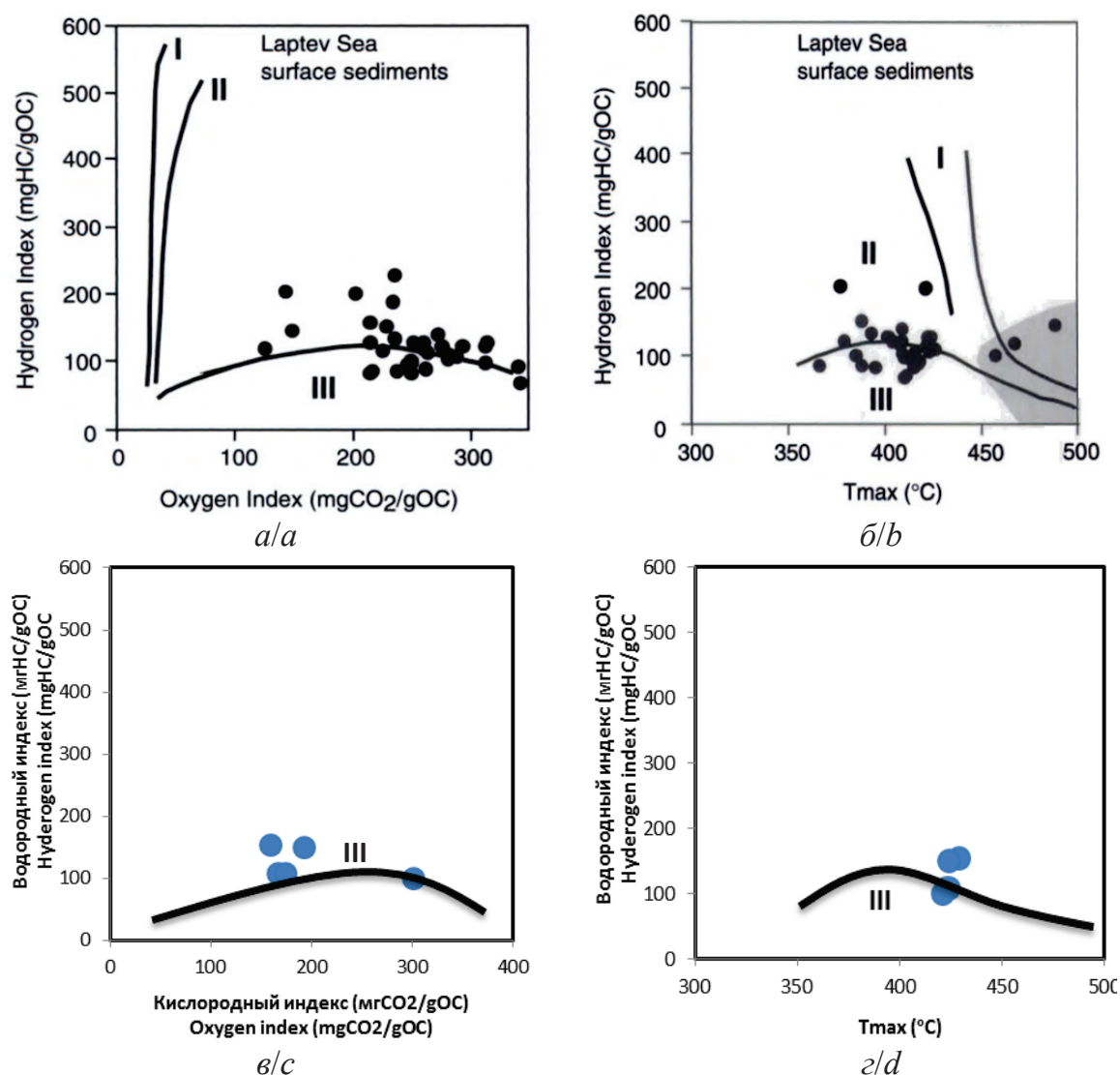


Рис. 3. Результаты пиролитического анализа образцов донных осадков (Rock Eval): зависимость водородного индекса HI от кислородного индекса OI (а, в), от Tmax (б, г). а, б) данные, опубликованные у Б. Тиссо и Д. Вельте [31]; в, г) данные авторов. I и II – кероген I и II типа (сапропелевое вещество), III – кероген III типа (гумусовое вещество)

Fig. 3. Pyrolysis data (Rock Eval analysis): correlation between hydrogen index (HI) and oxygen index (OI) (a, c), and Tmax (b, d). a, b) the data published by [31]; c, d) the data obtained by authors. I and II – kerogen type I and II (sapropel organic matter), III – kerogen type III (humic organic matter)

На рис. 6 приведены распределения насыщенных углеводородов (УВ) для указанного интервала. Несомненно, доминирующий вклад в органическую компоненту внес экспорт наземного материала: в распределении н-алканов преобладают гомологи C₂₇, C₂₉, C₃₁ – маркеры высшей наземной растительности. На преимущественно терригенный генезис ОВ исследованных осадков также указывают низкие значения параметров соотношения низкомолекулярных и высокомолекулярных гомологов [C₁₄–C₁₉/C₁₄–C₃₅], [C₁₅+C₁₇+C₁₉/C₂₇+C₂₉+C₃₁], а также индексы соотношения четных и нечетных н-алканов CPI, OEP17, OEP19 (таблица). Индекс нечетности CPI практически во всех образцах имеет высокие значения (>>2), что указывает на сла-

бую диагенетическую преобразованность и, соответственно, маркирует постоянное поступление в осадки свежего органического материала неморского происхождения, что наблюдается во всей мелководной зоне МВА и в наше время [9, 14].

Необходимо отметить, что в данном районе (скважина VD–13) документировано интенсивное газопроявление. Вопрос о генезисе газового флюида был подробно рассмотрен в работе [33]. На основе уникальных данных тройного изотопного анализа ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $^{14}\text{C}_{\text{CH}_4}$, δD) авторы отметили ключевую роль ацетокластического метаногенеза, причем в качестве субстрата мог быть использован плейстоценовый углерод, ремобилизованный из протаивающей мерзлоты.

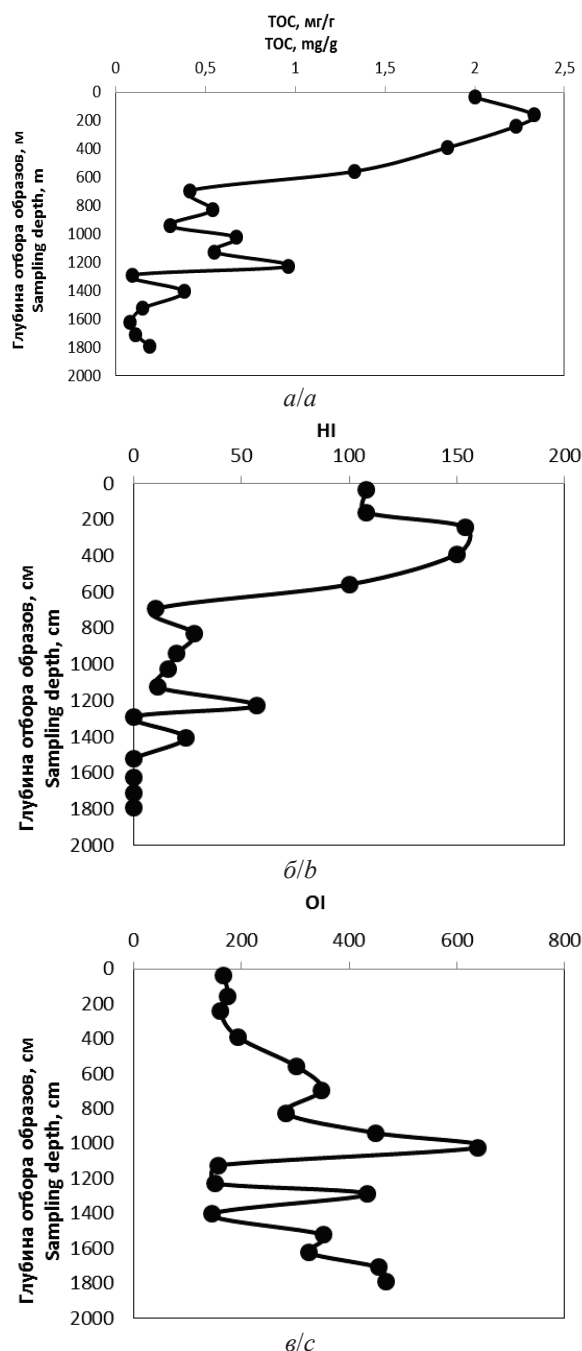


Рис. 4. Зависимость TOC (а), водородного (HI) (б) и кислородного (OI) (в) индексов от глубины (см)

Fig. 4. TOC (a), hydrogen (HI) (b) and oxygen (OI) (c) indices vs. depth (cm)

С целью выявления миграционной составляющей наиболее информативной можно считать УВ фракцию $C_{10}-C_{14}$, как характеризующую наименьшим вкладом УВ современного генезиса в случае ее наличия в поверхностных донных осадках. Природа низкомолекулярных четных n -алканов не так однозначна. Присутствие четных гомологов указывает на автохтонный биогенный вклад свеже-синтезированного ОВ и трансформацию высокомолекулярных n -алканов в результате микробиаль-

ной деятельности. При этом очевидно, что с увеличением глубины залегания осадка вклад низкомолекулярных гомологов, характерных для гидробионтов и планктоногенного ОВ, уменьшается. Не исключен возможный точечный вклад нафтидогенных углеводородов, обеспечивающийся газовыводящими потоками, зафиксированными в исследуемом районе [12]. Необходимо еще раз отметить, что достоверное установление типа биопродукента может производиться только при комплексной интерпретации нескольких геохимических параметров.

В связи с отсутствием в образцах достоверно детектируемых пристана и фитана для керна VD-13 не использовался расчет изопреноидных коэффициентов.

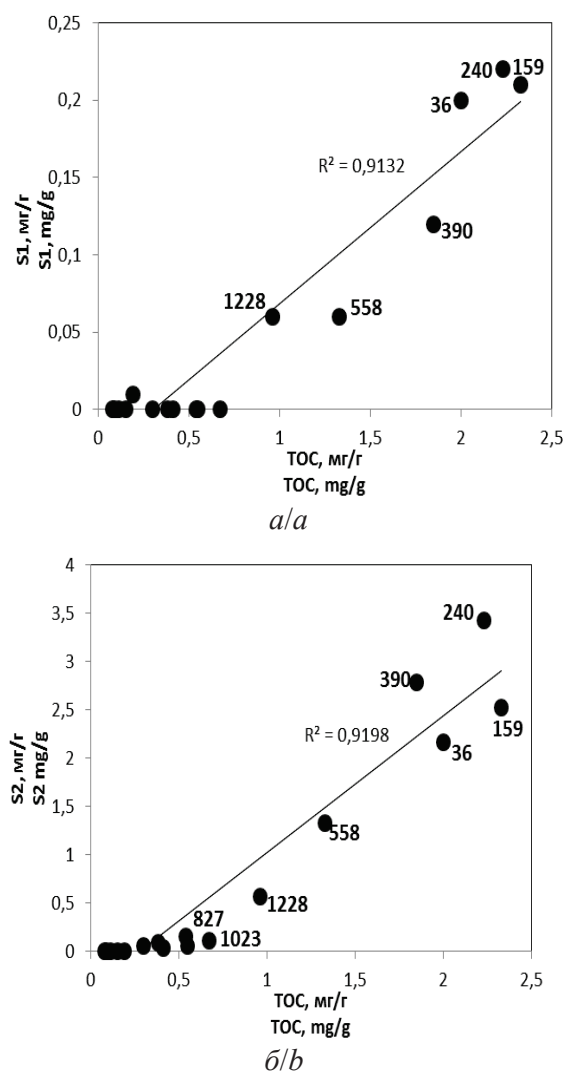
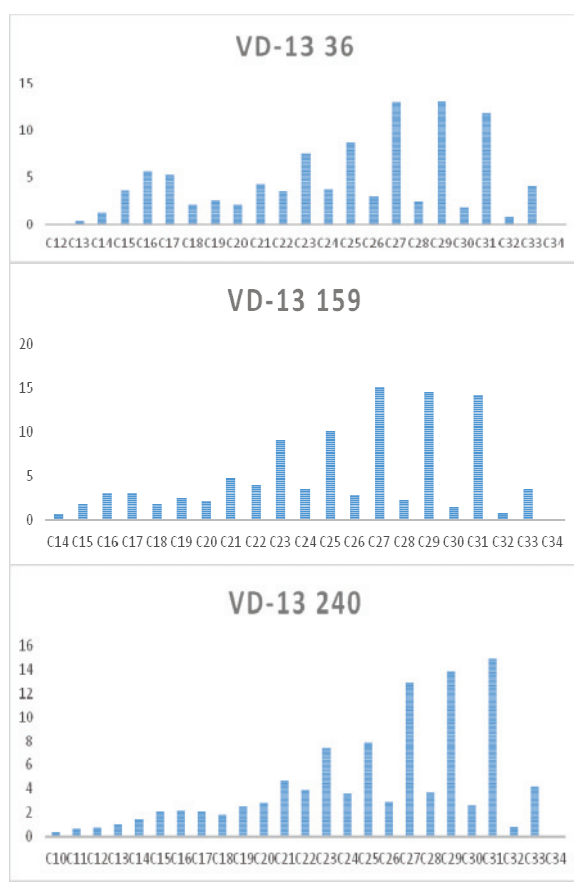


Рис. 5. Взаимосвязь параметров TOC и S1 (а), S2 (б) (примечание к таблице). Черными точками обозначены значения для отмеченных глубин отбора (см) при $S1 > 0,05$ мг/г (а), $S2 > 0,1$ мг/г (б)

Fig. 5. Correlation of TOC and S1 (a), S2 (b) parameters (Note to Table). Black dots indicate defined values for relevant sampling depths (cm) when $S1 > 0,05$ mg/g (a), $S2 > 0,1$ mg/g (b)



Выводы

В изученном разрезе отложений, отобранных в пределах термокарстовой лагуны Быковского полуострова, отмечается приуроченность повышенного содержания органического углерода к пелитовой фракции осадков. Проведенные исследования молекулярного состава в разрезе указывают на повсеместно определяющий вклад высшей наземной растительности в формирование органической компоненты. Распределение н-алканов характеризуется доминированием высокомолекулярных нечетных гомологов. Результаты пиролитического анализа образцов указывают на резкую изменчивость содержания C_{org} и летучих органических соединений с глубиной. Это может быть связано с первоначальной неоднородностью распределения ОВ в разрезе. На следующих этапах исследования планируется расширить реализацию изложенного в

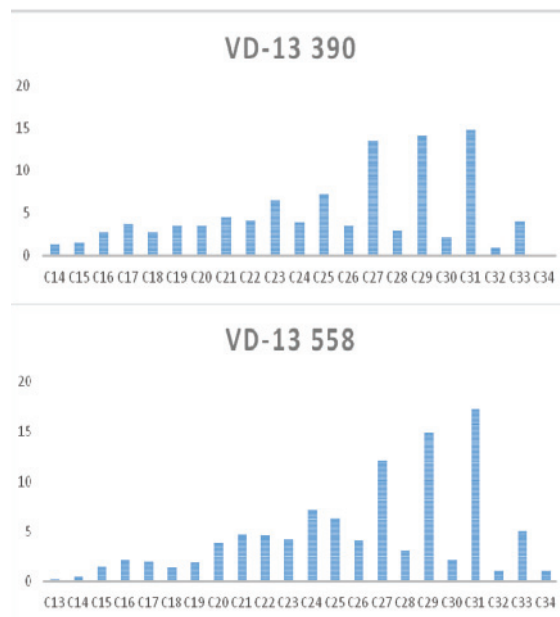


Рис. 6. Относительное молекулярно-массовое распределение н-алканов в экстрактах образцов ядра VD-13 N, где N – глубина (см). По оси ординат отмечены процентное содержание соответствующих гомологов (ось абсцисс)

Fig. 6. Relative molecular-mass distribution of n-alkanes in VD-13 core samples (defined as «VD-13 N» sample, where N is the sampling depth, cm). Vertical axis indicates percentage of relevant n-alkanes homologues (horizontal axis)

данной работе подхода на весь шельф МВА, в том числе для современных поверхностных осадков.

Работа выполнена при поддержке РНФ (цель и структура исследования были определены в рамках проекта № 15-17-200-32-П; рук. Н.Е. Шахова), Е.В. Гершелis благодарит за поддержку части аналитических исследований РФФИ: ХМС анализ экстрактов и интерпретация полученных результатов были выполнены при поддержке проекта № 18-35-00572 мол. а. Исследования (пробоподготовка и гранулометрический анализ) также выполнялись при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-05-00559) и Программы «Дальний Восток» (грант № 18-1-008).

Авторы также благодарят научный коллектив лаборатории арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения РАН за помощь при подготовке работы и уважаемого рецензента за ценные замечания и рекомендации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf / N. Shakhova, I. Semiletov, A. Salyuk, V. Yusupov, D. Kosmach, O. Gustafsson. Science. – 2010. – V. 327. – P. 1246–1250.
- Жигарев Л.А. Океаническая криолитозона. – М.: Изд-во «Недра», 1997. – 320 с.
- Романовский Н.Н., Хуббертен Г.В. Формирование и эволюция криолитозоны шельфа и приморских низменностей (на приме-

- ре региона моря Лаптевых) // Известия Российской Академии наук. Серия географическая. – 2001. – № 3. – С. 15–28.
- Фартышев А.И. Особенности прибрежно-шельфовой криолитозоны моря Лаптевых. – Новосибирск: Наука, 1993. – 136 с.
- Climate change and the permafrost carbon feedback / E.A.G. Schuur, A.D. McGuire, C. Schaedal, G. Grosse, J.W. Harden, D.J. Hayes, G. Hugelius, C.D. Koven, P. Kuhry, D.M. Lawrence, S.M. Natali, D. Olefeldt, V.E. Romanovsky, K. Schaefer, M.R. Turetsky, C.C. Treat, J.E. Vonk // Nature. – 2015. – V. 520. – P. 171–179.

6. Vonk J.E., Gustafsson O. Permafrost-carbon complexities // *Nature Geoscience*. – 2013. – V. 6 (9). – P. 675–676.
7. Soil organic carbon pools in the northern circumpolar permafrost region / C. Tarnocai, J.G. Canadell, E.A.G. Schuur, P. Kuhry, G. Mazhitova, S. Zimov // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2009. – V. 23. – GB2023.
8. Vetrov A.A., Romankevich E.A. Carbon Cycle in the Russian Arctic Seas. – Berlin: Springer, 2004. – 331 p.
9. Accelerating rates of Arctic carbon cycling revealed by long-term atmospheric CO₂ measurements / S. Jeong, A. Bloom, D. Schimel, C. Sweeney, N. C. Parazoo, D. Medvigy, G. Schaepman-Strub, C. Zheng, C.R. Schwalm, D.N. Huntzinger, A.M. Michalak, C.E. Miller // *Science Advances*. – 2018. – V. 4. – № 7. – eaao1167.
10. Sensitivity of the carbon cycle in the Arctic to climate change / A.D. McGuire, L.G. Anderson, T.R. Christensen, S. Dallimore, L. Guo, D.J. Hayes, M. Heimann, T.D. Lorenson, R.W. Macdonald, N. Roulet // *Ecological Monographs*. – 2009. – V. 79. – № 4. – P. 523–555.
11. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice / N. Shakhova, I. Semiletov, V. Sergienko, L. Lobkovsky, V. Yusev, A. Salyuk, A. Salomatin, D. Chernykh, D. Kosmach, G. Panteleev, D. Nicolsky, V. Samarkin, S. Joye, A. Charkin, O. Dudarev, A. Meluzov, Ö. Gustafsson // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 2015. – V. 373. – 20140451.
12. Friedlingstein P. Carbon cycle feedbacks and future climate change // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 2015. – V. 373. – 20140421.
13. Matrix association effects on hydrodynamic sorting and degradation of terrestrial organic matter during cross-shelf transport in the Laptev and East Siberian shelf seas / T. Tesi, I. Semiletov, O. Dudarev, A. Andersson, Ö. Gustafsson // *Journal of Geophysical Research. Biogeosciences*. – 2016. – V. 121. – P. 731–752.
14. Pugach S.P., Pipko I.I. Dynamics of colored dissolved matter on the East Siberian sea shelf // *Doklady Earth Sciences*. – 2013. – V. 448. – № 1. – P. 153–156.
15. Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon / I. Semiletov, I. Pipko, Ö. Gustafsson, L.G. Anderson, V. Sergienko, S. Pugach, O. Dudarev, A. Charkin, A. Gukov, L. Bröder, A. Andersson, E. Spivak, N. Shakhova // *Nature Geoscience*. – 2016. – V. 9. – P. 361–365.
16. Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf / N. Shakhova, I. Semiletov, O. Gustafsson, V. Sergienko, L. Lobkovsky, O. Dudarev, V. Tumskoy, M. Grigoriev, A. Mazurov, A. Salyuk, R. Ananiev, A. Koshurnikov, D. Kosmach, A. Charkin, N. Dmitrevsky, V. Karnaukh, A. Gunar, A. Meluzov, D. Chernykh // *Nature Communications*. – 2017. – V. 8. – 15872.
17. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / Eds. R.K. Pachauri, A. Reisinger // IPCC, 2007: Climate Change 2007: Synthesis Report. – 2007. – 104 p. URL: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/ar4_syr_full_report.pdf (дата обращения 06.10.2018).
18. Kattsov V.M., Källén E. Arctic Climate Impact Assessment (ACIA). Impacts of a warming arctic. Ch. 4: Future climate change: modeling and scenarios. – Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – P. 99–150.
19. Problems of arctic shelf research: the experience from integrated geologic and geochemical studies in the Laptev sea / A.S. Ulyantsev, L.I. Lobkovsky, A.V. Zhavoronkov, E.A. Romankevich // *Oceanology*. – 2015. – V. 55. – № 6. – P. 919–925.
20. Vetrov A.A., Romankevich E.A. Interannual variability of the primary production and organic carbon fluxes in the Arctic seas of Russia // *Oceanology*. – 2008. – V. 48. – № 3. – P. 340–348.
21. Тумской В.Е. Термокарст и его роль в развитии региона моря Лаптевых в позднем плейстоцене и голоцене: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – М., 2002. – 26 с.
22. Лихт Ф.Р. Структура осадков и фации Японского моря. – Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1983. – 283 с.
23. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide. 2nd ed. P. I. Biomarkers and Isotopes in the Environmental and Human History. – Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – 387 p.
24. Peters K.E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis // *American Association of Petroleum Geologists*. – 1986. – V. 70. – P. 318–329.
25. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitation / J.-R. Disnar, B. Guillet, D. Keravis, C. Di Giovanni, D. Sebag // *Organic Geochemistry*. – 2003. – V. 34. – P. 327–343.
26. Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Конышев А.С. Результаты исследования органического вещества современных осадков озера Белое (Западная Сибирь) по данным пиролитических методов // *Геология и геофизика*. – 2011. – Т. 52. – № 6. – С. 751–762.
27. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation / D. Sebag, J.-R. Disnar, B. Guillet, C. Di Giovanni, E.P. Verrecchia, A. Durand // *European Journal of Soil Science*. – 2006. – V. 57. – P. 344–355.
28. Термокарст и его роль в формировании прибрежной зоны шельфа моря Лаптевых / Н.Н. Романовский, А.В. Гаврилов, В.Е. Тумской, А.Л. Холодов // *Криосфера Земли*. – 1999. – Т. III. – № 3. – С. 79–91.
29. Чеверев В.Г., Видяпин И.Ю., Тумской В.Е. Состав и свойства отложений термокарстовых лагун Быковского полуострова // *Криосфера Земли*. – 2007. – Т. XI. – № 3. – С. 44–50.
30. Stein R., Macdonald R.W. Organic carbon budget: Arctic Ocean vs. Global Ocean // *The organic carbon cycle in the Arctic Ocean* / Eds. R. Stein, R.W. Macdonald. – Berlin: Springer-Verlag, 2004. – P. 315–322.
31. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. – М.: Мир, 1981. – 502 с.
32. The origin of methane in the East Siberian Arctic Shelf unraveled with triple isotope analysis / C.J. Sapart, N. Shakhova, I. Semiletov, J. Jansen, S. Szidat, D. Kosmach, O. Dudarev, C. van der Veen, M. Egger, V. Sergienko, A. Salyuk, V. Tumskoy, J.L. Tison, T. Rockmann // *Biogeosciences*. – 2017. – V. 14. – № 9. – P. 2283–2292.

Поступила 08.11.2018 г.

Информация об авторах

Гершелис (Панова) Е.В., ассистент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

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

Дударев О.В., доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской Академии наук; научный сотрудник Международной научно-образовательной лаборатории изучения углерода арктических морей Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Рубан А.С., кандидат геолого-минералогических наук, ассистент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Перевертайло Т.Г., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Щербакова К.П., инженер Лаборатории арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской Академии наук.

Шахова Н.Е., доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Международной научно-образовательной лаборатории изучения углерода арктических морей Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Семилетов И.П., доктор географических наук, член-корреспондент Российской Академии наук, заведующий Лабораторией арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской Академии наук; профессор Международной научно-образовательной лаборатории изучения углерода арктических морей Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC: 550.4:551.3:552.14

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF ORGANIC MATTER IN BOTTOM SEDIMENTS IN IVASHKINA LAGOON (BYKOVSKY PENINSULA, LAPTEV SEA)

Elena V. Gershelis (Panova)¹,

elenapanova@tpu.ru

Ivan V. Goncharov¹,

GoncharovIV@nipineft.ru

Oleg V. Dudarev^{2,1},

dudarev@poi.dvo.ru

Alexey S. Ruban¹,

ruban@tpu.ru

Tatyana G. Perevertaylo¹,

ptg@tpu.ru

Kseniya P. Shcherbakova²,

ksushok7@mail.ru

Natalia E. Shakhova¹,

shahova@tpu.ru

Igor P. Semiletov^{2,1},

ipsemiletov@alaska.edu

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

² Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences,
43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russia

Studying Arctic biogeochemical ecosystem with various methods and approaches is of vital importance to further predict future global climate changes. Organic matter of modern bottom sediments, which accumulates heterogeneous signals of various processes of carbon transport and transformation, acts as the unique indicator of initial depositional environment of sediment and its diagenetic history. Using high-precision geochemical instruments allows us to obtain important information on potential input of both allochthonous and autochthonous components to organic matter, and thus to further promote understanding of the modern Arctic carbon cycle.

The aim of the research is to study the lithological and organo-geochemical features of the sediments accumulated in the specific lagoon conditions of the coastal part of the Laptev Sea (Ivashkina Lagoon, Bykovsky Peninsula).

Materials and methods. Precipitation in the area of the Lena river delta was selected as an object of the study. To assess the variability of molecular composition of organic matter in accumulation of sediments, the 18-meter interval of the VD-13 well, drilled in the central part of the Ivashkina lagoon during the 2013 spring Arctic expedition, was investigated. For the samples, their granulometric characteristics were determined, and pyrolytic and chromatography-mass spectrometric studies were conducted as well. It is shown that the increased content of organic carbon in the section is confined to the pelitic fraction of sediments. The distribution of n-alkanes is characterized by the dominance of high molecular weight odd homologues, which indicates the ubiquitous contribution of higher terrestrial vegetation to formation of organic matter accumulated in sediments. However, the contribution of the potentially migratory organic component is not excluded, since the presence of a low molecular weight fraction of n-alkanes is noted for a number of samples. The results of the pyrolytic analysis of the samples indicate a sharp variability in the content of C_{org} and volatile organic compounds with depth.

Key words:

East-Siberian shelf, bottom sediments, organic carbon, pyrolysis, modern sediments.

The research was supported by the RSF (project no. 15–17–200–32-II; project manager N.E. Shakhova). E.V. Gershelis appreciates support of the research by the RFBR (project no. 18–35–00572 mol_a). The analytic investigations were partially financially supported by the RFBR (project no. 18–05–00559) and the Program «Far East» (grant no. 18–1-008).

The authors thank the research team of the POI DVO RAS Arctic research laboratory for the assistance with performing this study. The authors also thank the reviewer for valuable comments and recommendations.

REFERENCES

- Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Yusupov V., Kosmach D., Gustafsson O. Ex tensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic Shelf. *Science*, 2010a, vol. 327, pp. 1246–1250.
- Zhigarev L.A. *Okeanicheskaya kriolitizona* [Oceanic Cryolithozone]. Moscow, Moscow State University Publ., 1997. 320 p.
- Romanovskiy N.N., Hubberten G.V. Formirovanie i evolyutsiya kriolitozony shelfa i primorskikh nizmennostey (na primere regiona morya Laptevyykh) [Formation and evolution of shelf cryolithozone and marine plains (Laptev Sea)]. *Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Geographical series*, 2001, vol. 3, pp. 15–28.
- Fartyshev A.I. *Osobennosti pribrezhno-shelfovoy kriolitozony morya Laptevyykh* [Features of Laptev Sea coastal cryolithozone]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1993. 136 p.
- Schuur E.A.G., McGuire A.D., Schaedal C., Grosse G., Harden J.W., Hayes D.J., Hugelius G., Koven C.D., Kuhry P., Lawrence D.M., Natali S.M., Olefeldt D., Romanovsky V.E., Schaefer K., Turetsky M.R., Treat C.C., Vonk J.E. Climate change and the permafrost carbon feedback. *Nature*, 2015, vol. 520, pp. 171–179.
- Vonk J.E., Gustafsson O. Permafrost–carbon complexities. *Nature Geoscience*, 2013, vol. 6, no. 9, pp. 675–676.
- Tarnocai C., Canadell J.G., Schuur E.A.G., Kuhry P., Mazhitova G., Zimov S. Soil organic carbon pools in the northern circumpolar permafrost region. *Global Biogeochemical Cycles*, 2009, vol. 23, GB2023.
- Vetrov A.A., Romankevich E.A. *Carbon Cycle in the Russian Arctic Seas*. Berlin, Springer, 2004. 331 p.
- Jeong S., Bloom A., Schimel D., Sweeney C., Parazoo N.C., Medvigy D., Schaepman-Strub G., Zheng C., Schwalm C.R., Hunting D.N., Michalak A.M., Miller C.E. Accelerating rates of Arctic carbon cycling revealed by long-term atmospheric CO₂ measurements. *Science Advances*, 2018, vol. 4, no. 7, eaao1167.
- McGuire A.D., Anderson L.G., Christensen T.R., Dallimore S., Guo L., Hayes D.J., Heimann M., Lorenson T.D., Macdonald R.W., Roulet N. Sensitivity of the carbon cycle in the Arctic to climate change. *Ecological Monographs*, 2009, vol. 79, no. 4, pp. 523–555.
- Shakhova N., Semiletov I., Sergienko V., Lobkovsky L., Yusupov V., Salyuk A., Salomatin A., Chernykh D., Kosmach D., Pantelev G., Nicolsky D., Samarkin V., Joye S., Charkin A., Dudarev O., Meluzov A., Gustafsson Ö. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2015, vol. 373, 20140451.
- Friedlingstein P. Carbon cycle feedbacks and future climate change. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2015, vol. 373, 20140421.
- Tesi T., Semiletov I., Dudarev O., Andersson A., Gustafsson Ö. Matrix association effects on hydrodynamic sorting and degradation of terrestrial organic matter during cross-shelf transport in the Laptev and East Siberian shelf seas. *Journal of Geophysical Research. Biogeosciences*, 2016, vol. 121, pp. 731–752.
- Pugach S.P., Pipko I.I. Dynamics of colored dissolved matter on the East Siberian sea shelf. *Doklady Earth Sciences*, 2013, vol. 448, no. 1, pp. 153–156.
- Semiletov I., Pipko I., Gustafsson Ö., Anderson L.G., Sergienko V., Pugach S., Dudarev O., Charkin A., Gukov A., Bröder L., Andersson A., Spivak E., Shakhova N. Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon. *Nature Geoscience*, 2016, vol. 9, pp. 361–365.
- Shakhova N., Semiletov I., Gustafsson O., Sergienko V., Lobkovsky L., Dudarev O., Tumskey V., Grigoriev M., Mazurov A., Salyuk A., Ananiev R., Koshurnikov A., Kosmach D., Charkin A., Dmitrevsky N., Karnaukh V., Gunar A., Meluzov A., Chernykh D. Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf. *Nature Communications*, 2017, vol. 8, 15872.
- Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *IPCC, 2007: Climate Change 2007: Synthesis Report*. Eds. R.K. Pachauri, A. Reisinger. 2007. 104 p. Available at: <https://www.ipcc.ch/report/ar4/syr/> (accessed 06 October 2018).
- Kattsov V.M., Källén E. *Arctic Climate Impact Assessment (ACIA). Impacts of a warming arctic. Ch. 4: Future climate change: modeling and scenarios*. Cambridge, Cambridge University Press, 2005. pp. 99–150.
- Ulyantsev A.S., Lobkovsky L.I., Zhavoronkov A.V., Romankevich E.A. Problems of arctic shelf research: the experience from integrated geologic and geochemical studies in the Laptev sea. *Oceanology*, 2015, vol. 55, no. 6, pp. 919–925.
- Vetrov A.A., Romankevich E.A. Interannual variability of the primary production and organic carbon fluxes in the Arctic seas of Russia. *Oceanology*, 2008, vol. 48, no. 3, pp. 340–348.
- Tumskoy V.E. *Termokarst i ego rol v razvitii regiona morya Laptevyykh v pozdnem pleystotsene i golotsene*. Avtoreferat Kand. nauk [Thermokarst and its role in Laptev Sea region development in late Pleistocene and Holocene. Cand. Diss. Abstract]. Moscow, 2002. 26 p.
- Likht Ph.R. *Struktura osadkov i fatsii Yaponskogo morya* [Sediment structure and facies of Japan Sea]. Vladivostok, Far East Research Center Publ., 1983. 283 p.
- Peters K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. *The Biomarker Guide. 2nd ed. P. I. Biomarkers and Isotopes in the Environmental and Human History*. Cambridge, Cambridge University Press, 2005. 387 p.
- Peters K.E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *American Association of Petroleum Geologists*, 1986, vol. 70, pp. 318–329.
- Disnar J.-R., Guillet B., Keravis D., Di Giovanni C., Sebag D. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock–Eval pyrolysis: scope and limitation. *Organic Geochemistry*, 2003, vol. 34, pp. 327–343.
- Melenevskii V.N., Leonova G.A., Konyshov A.S. The organic matter of the recent sediments of lake Beloe. *Geology and Geophysics*, 2011, vol. 52, no. 6, pp. 751–762.
- Sebag D., Disnar J.-R., Guillet B., Di Giovanni C., Verrecchia E.P., Durand A. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by ‘Rock–Eval pyrolysis’: bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science*, 2006, vol. 57, pp. 344–355.
- Romanovskiy N.N., Gavrilov A.V., Tumskoy V.E., Holodov A.L. Thermokarst i ego rol v formirovani pribrezhnoy zony shelfa morya Laptevyykh [Thermokarst and its role in formation of Laptev Sea coastal zone]. *Earth Cryosphere*, 1999, vol. III, no. 3, pp. 79–91.
- Cheverev V.G., Vidyapin I.Yu., Tumskoy V.E. Sostav i svoystva otlozheniy termokarstovykh lagun Bykovskogo poluostrova [Composition and properties of thermokarst lagoon sediments of Bykovsky Peninsula]. *Earth Cryosphere*, 2007, vol. XI, no. 3, pp. 44–50.
- Stein R., Macdonald R.W. Organic carbon budget: Arctic Ocean vs. Global Ocean. *The organic carbon cycle in the Arctic Ocean*. Eds. R. Stein, R.W. Macdonald. Berlin, Springer-Verlag, 2004. pp. 315–322.
- Tissot B.P., Welte D.H. *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin, Springer-Verlag, 1984. 699 p.
- Sapart C.J., Shakhova N., Semiletov I., Jansen J., Szidat S., Kosmach D., Dudarev O., Van der Veen C., Egger M., Sergienko V., Salyuk A., Tumskoy V., Tison J.L., Rockmann T. The origin of methane in the East Siberian Arctic Shelf unraveled with triple isotope analysis. *Biogeosciences*, 2017, vol. 14, no. 9, pp. 2283–2292.

Received: 8 November 2018.

Information about the authors

Elena V. Gershelis (Panova), assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.

Ivan V. Goncharov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Oleg V. Dudarev, Dr. Sc., leading researcher, Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences; researcher, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexey S. Ruban, Cand. Sc., assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.

Tatyana G. Perevertaylo, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Kseniya P. Shcherbakova, engineer, Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences.

Natalia E. Shakhova, Dr. Sc., leading researcher, National Research Tomsk Polytechnic University.

Igor P. Semiletov, Dr. Sc., corresponding member of the Russian Academy of Sciences, head of the Laboratory, Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences; professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 552.541:550.8.014

СОСТАВ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПО КР-СПЕКТРАМ В ПАЛЕОЗОЙСКИХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ СЕВЕРО-ОСТАНИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ

Краснощечкова Любовь Афанасьевна¹,
krasnl@tpu.ru

Гарсия Бальса Аура Самид¹,
garciaas@hw.tpu.ru

Белозёров Владимир Борисович¹,
belozerovvb@hw.tpu.ru

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

Актуальность исследования связана с возможностью обнаружения залежей углеводородов в карбонатных отложениях палеозоя Западной Сибири и увеличения нефтегазового потенциала региона.

Цель: определение с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния состава газовой-жидких включений в доломитизированных карбонатных породах Северо-Останинского нефтяного месторождения, что позволит уточнить информацию о составе флюида и условиях образования вторичных доломитов в известняках, в связи с приуроченностью к ним зон нефтегазоаккумуляции.

Объект: карбонатные отложения кровельной части доюрского фундамента Северо-Останинской площади Западной Сибири.

Методы: петрографический (кристаллооптический) анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия или рамановская спектроскопия), люминесцентная микроскопия.

Результаты. Разрез скважин Северо-Останинского месторождения сложен органогенно-оолитовыми известняками, часто доломитизированными, и доломитами разной степени зернистости. Петрографическое изучение карбонатных пород позволило выделить основные фазы развития доломита в известняках: первичный пелитоморфный материал, слагающий матрицу пород совместно с кальцитом; вторичный кристаллический доломит, выполняющий трещины и образующий частично правильные ромбоздрические кристаллы. С использованием метода рамановской спектроскопии удалось обнаружить в газовой-жидких включениях вторичных кристаллов доломита спектры с пиками 1187, 1243, 1348 см⁻¹, типичными для кероген-содержащего органического вещества, и пиками 1525 и 1597 см⁻¹, характерными для разупорядоченного углеродсодержащего материала. Такие пики в спектрах комбинационного рассеяния (КР-спектрах) генерируются связанными колебаниями C_{aromatic}⁻C_{alkyl}, ароматическими эфирами, C–C и C–H в ароматических кольцах, установлены и соединения типа C=O. Наличие выявленных газовых фаз во флюидных включениях позволяет предположить, что формирование вторичного кристаллического агрегата доломита в карбонатных породах происходило из флюидного раствора, содержащего углеводородное вещество.

Ключевые слова:

Рамановская спектроскопия, флюидные включения, доюрские карбонатные породы, доломит, Западная Сибирь.

Введение

«Газово-жидкое включение – это включение в минерале, которое при комнатной температуре заполнено газом и/или жидкостью при отсутствии стекла. Кроме газа и жидкости они могут содержать кристаллы. В российской школе термин флюидные включения является синонимом газовой-жидких включений.» [1. С. 37].

Флюидные включения (ФВ) представляют собой небольшие полости (1–50 микрон в диаметре), содержащие крошечные объемы жидкости и/или подвижных летучих фаз, захваченных минералами во время или после их роста, в которых давление и температура являются взаимозависимыми переменными [2].

Жидкая фаза может быть жидкой или парообразной и включать в себя водные растворы, летучие вещества, осажденные минералы, жидкие углеводороды. Эти жидкости могут подвергаться сложным химическим изменениям в зависимости от условий их существования и миграции.

Углеводородные включения являются прямыми образцами текучей среды, присутствующими

во время их захвата, и могут содержать информацию о составе, условиях и последовательности преобразований (диа- и эпигенетических), происходящих в породах [3].

Для анализа состава флюидных включений разработаны многочисленные методы, которые могут быть разделены на две группы: валовые и индивидуальные анализы.

Валовые анализы основаны на быстром нагревании и механическом разрушении флюидных включений с анализом содержащегося во флюиде газа при помощи масс-спектрометрии (MS) и/или газовой хроматографии (GC) [4, 5].

Индивидуальные анализы газовой-жидких (флюидных) обособлений, или микроанализы, включают в себя квадрупольные масс-анализаторы (QMS) [6], протон-индуцированное рентгеновское излучение (PIXE) [7], лазерную абляционную масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ЛА-ИСП-МС) (LA-ICP-MS) [8], рентгеновскую флуоресценцию синхротрона (SXRF) [9].

Валовые анализы разрушают тонкую минералогическую матрицу, необходимую для полного

описания происхождения и истории изменений флюидов, потому что определяют только состав всех флюидных включений в образце, независимо от температуры захвата или смешивания флюидов [10]. С другой стороны, методы микроанализа представляют информацию о конкретных включениях, обычно в сочетании с подробными микротермометрическими данными, и требуют доступа к специализированному и дорогостоящему оборудованию.

К неdestructивным методам микроанализа газозо-жидких включений в породах можно отнести инфракрасную микроскопию (ИК-спектроскопию с фурье-преобразованием) [11, 12], люминесцентную (флуоресцентную) спектроскопию [13] и спектроскопию комбинационного рассеяния (КР-спектроскопию, или рамановскую спектроскопию) [14–16].

При петрографических исследованиях применение рамановской спектроскопии позволяет определять не только минеральные компоненты, но и исследовать углеродсодержащие вещества в горных породах. Метод чувствителен к присутствию и структуре углеродных фаз, которые трудно охарактеризовать с помощью оптической микроскопии или электронно-лучевого микроанализа. Метод комбинационного рассеяния использовался для оценки индекса термической зрелости разупорядоченного углеродистого материала и битума [17], керогена типа II [18]. Возможности применения метода рамановской спектроскопии и корреляция полученных КР-спектров с геохимическими свойствами органического вещества сланцевой нефти и газа (коэффициент отражения витринита (% VRo) и пиролиза Rock-Eval (RE)) приведены в материалах исследования [19]. В работе [20] показаны примеры определения органического вещества, встречаемого даже в виде пленок на стенках включений, КР-спектроскопией, что позволило исследователям установить условия миграции вторичных растворов в породах.

Кроме того, рамановская спектроскопия, во-первых, не требует временных и материальных затрат для подготовки образца и, во-вторых, имеет размер лазерного пятна в пределах 1–2 мкм, что позволяет работать с небольшими включениями, в том числе в масштабе отдельных фаз в жидкостном включении [21].

Опубликованные результаты изучения природных флюидных включений в нефтеносных отложениях с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния немногочисленны. Данные анализа естественных углеводородных флюидных включений в осадочных породах приведены в некоторых работах [22–27 и др.]. Одной из возможных причин ограниченного количества научных работ по теме исследований является появление лазерно-индуцированной флуоресценции флюидов, содержащихся во включениях (например, углеводородах), или их появление в минерале-хозяине (например, Fe-содержащих минералах) [28].

Несмотря на возникающие трудности (флуоресценция, наличие перекрывающихся полос спектра минерала-хозяина и т. д.), рамановский анализ флюидных включений в горных породах возможен. Одним из способов, позволяющих нивелировать появление флуоресценции, является увеличение длины волны возбуждения лазера ($\lambda=630\text{--}1060\text{ нм}$) [29].

В работе [23] получили и интерпретировали спектральную характеристику синтетических флюидных включений с использованием ионного аргонового лазера ($\lambda=488\text{ нм}$), но характеристика спектров осложнялась их высокой флуоресценцией. Поэтому для фиксации спектров пластовой нефти, природных флюидных включений и смеси углеводородов в жидком состоянии в кальцитовой матрице применялся He-Ne-лазер 632,8 нм низкой мощности (1 и 5 мВт) и длительного время интеграции (от 12 до 24 часов), позволяющий минимизировать возникающую флуоресценцию. Проведенные эксперименты продемонстрировали способность рамановской спектроскопии идентифицировать различные функциональные группы в углеводородных включениях.

В исследованиях [24] были охарактеризованы углеводороды и углеводородные включения с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния лазера 514,32 нм при нормальных температуре и давлении. Рамановская спектрограмма углеводородных включений была разделена на пять типов, которые в зависимости от их характеристик содержали во включениях: насыщенные углеводороды; нефть и газ; насыщенные углеводородные битумы; битумы и растворенный в воде метан.

Применение лазера с длиной возбуждения 785 нм с подходящими оптическими параметрами и специальными технологиями подготовки пластин позволили получить спектры комбинационного рассеяния из природных флюидных включений без перекрывающей КР-сигналы фоновой флуоресценции [27]. Экспериментально показано, что длина волны возбуждения 785 нм превышает длину волны поглощения ароматического углеводорода, помогая искоренить их флуоресценцию. Изучения флюидных включений проводились в диагенетических цементах и минеральных агрегатах вторичных трещин из образцов терригенных и карбонатных пород одного из нефтяных месторождений Индии. В результате исследований Jayanthi et al (2017) в образцах установили, помимо пиков КР-спектров оксидов углерода и серы, азота, этилена, циклогексана, бензола и бромбензола, карбонилсульфида, жидкой формы сероводорода, соответствующих углеводородам и углеводородсодержащим компонентам, широкие пики спектров жидкой воды ($3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$), карбоната и сульфата кальция, что является индикатором природы нефти в бассейне.

Целью работы являлось определение с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния

состава газовой-жидких включений в доломитизированных карбонатных породах Северо-Останинского нефтяного месторождения, позволяющих получить информацию о составе флюидного раствора и его влиянии на образование вторичных доломитов в известняках, в связи с приуроченностью к ним зон нефтегазоаккумуляции.

В статье приводится качественное описание особенностей полученных спектров комбинационного рассеяния при определении флюидных включений и предлагается их интерпретация.

Геологическое строение

Северо-Останинское нефтегазоконденсатное месторождение располагается на юго-востоке Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции в Парабельском районе Томской области. В тектоническом отношении поверхность палеозойского фундамента разбита на ряд блоков нарушениями двух генераций. Основные нарушения северо-западного простирания сформировались при завершении герцинской складчатости, второстепенные северо-восточной ориентировки проявились в триасе и являются более поздними [30–33] (рис. 1).

В результате дифференцированных движений по разломам на доюрскую поверхность выведены породы разного возраста и состава.

Палеозойские отложения Северо-Останинской площади, входящей в состав Нюрольского структурно-фациального района (СФР), согласно существующему стратиграфическому расчленению, представлены отложениями ордовика, силура, девона, карбона.

Осадконакопление в самом начале девона происходило в теплом эпиконтинентальном море с хорошей циркуляцией воздуха в водной среде и вместе с умеренной вулканической деятельностью эти обстоятельства являлись благоприятными для развития рифостроящих организмов [34].

Подобные условия были типичными и для нижнего девона Нюрольского структурно-фациального района (СФР), где отмечается накопление отложений рифогенного и депрессионного типа. Главными их признаками являются наличие органических известняков и доломитов, глинисто-кремнистых пород, чередующихся с черными и черно-коричневыми аргиллитами [35].

В начале позднего девона в Евразии произошла трансгрессия, которая вызвала исчезновение географических барьеров и интеграцию фаун. Общий подъем относительного уровня моря привел к накоплению органических, рифогенных известняков с подчиненными прослоями аргиллитов. Существовала весьма разнообразная фауна кораллов и других бентосных организмов в шельфовой части (чарымовская серия – герасимовская свита). В бассейновой части (тартаасская серия – чузикская свита) формировались темно-серые глинистые, водорослевые известняки, пелоидные из-

вестняки, алевролиты с редкими остатками tentaкулит, глинисто-кремнистые породы, т. е. формирование пород характеризуется увеличением глинистости и кремнистости в отложениях бассейновых фаций при одновременном существовании рифогенных построек на шельфе [34, 35].

Отложения герасимовской свиты являются хорошими коллекторами, особенно в пределах их выхода на древнюю эрозионно-тектоническую поверхность фундамента [36].

К франскому и фаменскому времени произошло изменение водной среды обитания организмов, в результате почти полностью исчезли кораллы и развились фораминиферы. В шельфовом комплексе создались условия для накопления темно-серых массивных водорослево-фораминиферовых известняков с редкими прослоями туфолав базальтового состава (чарымовская серия – лугинецкая свита). В бассейновом комплексе увеличилось поступление кремнистого материала (тартаасская серия – чагинская свита) [34].

Литогеологическая характеристика отложений лугинецкой свиты и наличие в ней признаков нефти и газа свидетельствуют о том, что она является потенциальным резервуаром для скоплений нефти и газа (пл. Северо-Останинская) [36].

Доюрские породы Западной Сибири, которые представляют интерес с точки зрения поиска углеводородов, делятся на три самостоятельных объекта поиска скоплений углеводородов:

- 1) кровля доюрских отложений и развитая по ним кора выветривания;
- 2) эффузивно-осадочные отложения пермотриасового комплекса;
- 3) внутренние горизонты палеозоя с залежами углеводородов, приуроченных к трещиновато-кавернозным карбонатным породам с осложненной складчатостью и процессами вторичного изменения.

Продуктивные горизонты в доюрских отложениях изучаемого региона представлены зоной контакта отложений палеозоя и мезозоя (разновозрастный нефтегазоносный горизонт зоны контакта – НГГЗК) и собственно палеозойскими структурами [37]. По существующей индексации нефтеперспективных объектов в НГГЗК выделяют пласты М (кора выветривания) и М₁ (кровельная часть палеозойского фундамента), а в отложениях глубинного палеозоя – пласт М₂.

Разрез палеозойских отложений Северо-Останинского месторождения, к которому приурочен продуктивный пласт, преимущественно сложен доломитами, известняками органическими и доломитовыми, глинисто-кремнистыми, глинистыми с редкими прослоями вулканитов. По предлагаемой индексации нефтегазоносный объект относится к пласту М₁ и приурочен к зоне доломитизации биогермной постройки.

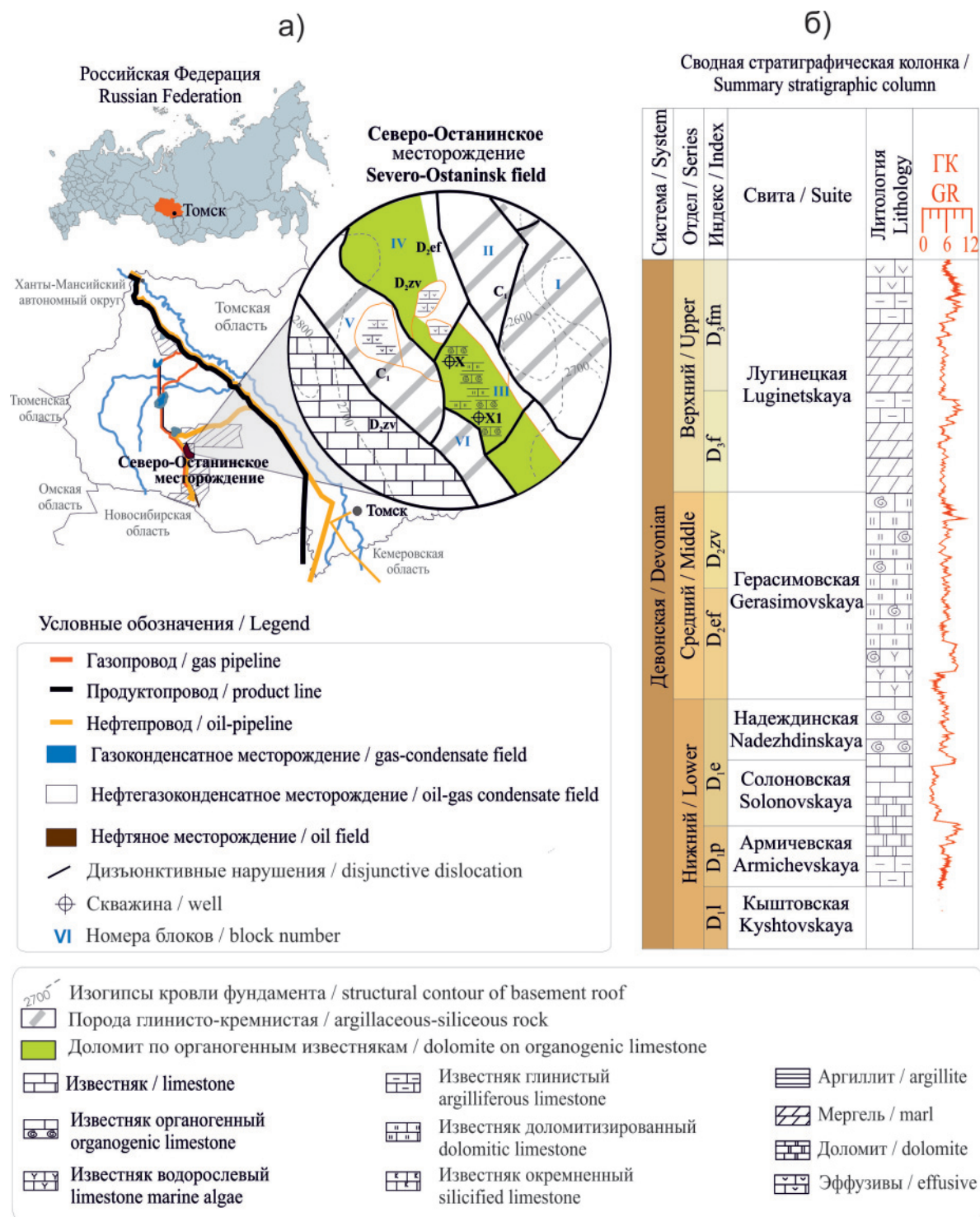


Рис. 1. Расположение, схема тектонического строения поверхности палеозойского фундамента (а) и сводная стратиграфическая колонка (б) Северо-Останинского месторождения

Fig. 1. Location, structure-tectonic scheme of the surface of the Paleozoic basement (a) and summary stratigraphic column (b) of the Severo-Ostaninsk oil field

Методы и объекты исследований

Объекты исследования

Двадцать шесть шлифов, изготовленных из образцов керна карбонатных пород скважин X и X1 Северо-Останинского месторождения, предвари-

тельно изучались на оптическом поляризационном микроскопе Olympus® BX-53-F. По результатам исследований шлифов отобраны образцы пород, в которых фиксировалось развитие доломита. Перед аналитическими процедурами с использова-

нием рамановской спектроскопии для определения состава флюидных включений в доломите из керна изготавливались двусторонние полированные пластины толщиной 0,3 мм. Основываясь на петрографическом анализе шлифов и пластин, проводилось ультрафиолетовое флуоресцентное микроскопическое их изучение для установления различных включений нефти с использованием ртутной лампы с 350 нм.

Приборы и методы обработки

Идентификация углеводородных флюидных включений в доломите осуществлялась с помощью дисперсионного конфокального микроскопа комбинационного рассеяния Thermo Fisher Scientific DXR2 в лаборатории Инженерной школы природных ресурсов Томского политехнического университета. Выбор объекта исследования и наблюдение за ним проводились с помощью микроскопа и/или видеокамеры, передающей изображение в управляющую программу OMNIC. Оперативная настройка и калибровка прибора происходила автоматически под контролем программного обеспечения с использованием неоновой лампы, калиброванной лампы белого света и пластинки из полистирола.

Прибор использует диодный лазер с длиной волны возбуждения 785 нм, характеризующийся наилучшим соотношением «уменьшение флуоресценции и спектральное разрешение». Спектральный диапазон оборудования для указанного лазера составляет от 50 до 3360 см⁻¹ лазерной линии. Частота 50 Гц±1. Мощность возбуждающего лазера (мощность на пробе) регулируется с шагом 0,1 мВт до максимума 30 мВт и при определении она составляла 15 мВт. Использовались объективы с 50-ти и 100-кратным увеличением и апертура 50 мкм. Диаметр лазерного пятна составлял не более 2 мкм в фокальной плоскости.

Измерение и получение спектров флюидных включений проводилось при картировании на глубину с целью захвата газовой фазы, которая находилась на некотором удалении вглубь от поверхности пластины. При построении спектральной карты распределения компонентов по глубине в исследуемых пластинах задавались 15–30 точек с шагом 1 мкм, время экспозиции задавалось 5 с, число экспозиций 3 на точку. Полученные накопленные спектры в каждой точке измерения обрабатывались с использованием программного обеспечения Omnic ver. 9.3.03. (Thermo Fisher Scientific, Inc.), поставляемого со спектрометрической системой.

При обработке спектров применялась автоматическая коррекция флуоресценции. Спектры копировались в рабочий лист Origin-Pro® 2018, где выполнялось сглаживание (удаление шума из спектра) и вычитание базовой линии. Применялся сглаживающий фильтр Савицкого–Голея (Savitzky–Golay) с использованием 21-точечного квадратичного полиномиального алгоритма, что помога-

ет извлекать информацию из экспериментальных данных с большими шумами. Правильный подбор параметров не размывает пики и спады спектра, и при выполнении сглаживания можно выбирать позиции полосы с большей долей вероятности, что соответствующий спектр лучше подходит к исходному анализируемому спектру.

С использованием модуля Peak Fitting Origin-Pro® 2018 проводилась деконволюция (расщепление КР-спектра), что позволяет идентифицировать скрытые пики в спектре и определенные спектральные параметры для отдельных полос. При деконволюции выбиралось произвольное начальное приближение с использованием минимального числа кривых Лоренца во избежание чрезмерного усложнения задачи. Ориентиром служит визуальное совпадение экспериментальной кривой и линейной аппроксимации кривых Лоренца.

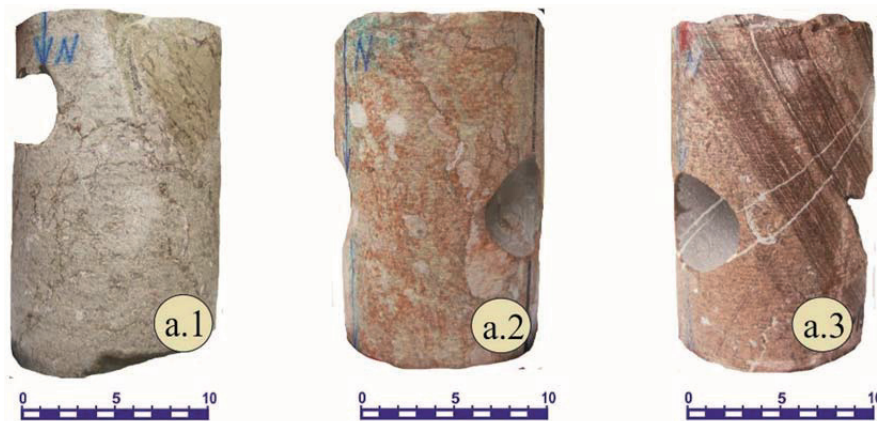
Совпадение подобранных пиков и параметров определяется значением коэффициента детерминации R², который статистически показывает, насколько хорошо соответствующий спектр коррелирует с исходным спектром. Значения коэффициента, близкие 1, означают, что соответствие полученной кривой сходится с наблюдаемым спектром. Полученные значения R², применимо к исследуемым спектрам газово-жидких включений, варьировали в пределах 0,91–0,98.

Результаты

Петрография карбонатных пород
Северо-Останинского месторождения

Изученные породы скв. X и X1 представлены карбонатными отложениями – известняками и доломитами. Известняки органогенно-обломочные (био-литокластические), пелитоморфные с участками перекристаллизации, часто кальцитизированные и доломитизированные. При интенсивной доломитизации формируются неравномернозернистые разности доломитов замещения по органогенным известнякам. В скв. X1 преобладают известняки слабо доломитизированные (содержание не превышает 3–7 %), в скв. X содержание доломита увеличивается до 35–45 %, вплоть до перехода органогенного известняка в доломит.

Известняки имеют трещиноватую и пятнистую текстуру. Фиксируются стилолитовые швы, часто выполненные глинистым веществом, и разнонаправленные прожилки кальцита. Неравномерно распределенные в породе стилолиты, иногда сливающиеся в системы, указывают на процессы уплотнения породы, происходившие в процессе диагенеза (рис. 2, а.1). Кальцитовые трещины встречаются нескольких генераций, более выраженные в керне ранние трещины пересекаются тонкими кальцитовыми трещинами, являющимися более поздними. Пятнистый рисунок пород проявляется за счет неравномерного распространения в них перекристаллизованных участков с остатками слоевищ водорослей (рис. 2, а.2). В этом случае наблюдается проявление чистого, без химических



Известняки органогенно-обломочные: / organogenic-bioclastic limestones
a.1 - стилолитовые швы / stylolite seams
a.2 - текстура пятнистая / mottled structure
a.3 - текстура слоистая с прожилками кальцита / stratified structure with calcite vein

Рис. 2. Текстуры известняков Северо-Останинского месторождения

Fig. 2. Limestone structure of the Severo-Ostansk field

и механических примесей, кристаллически зернистого белого кальцита.

В отдельных образцах отмечается слоистая текстура, обусловленная выделениями рудного (гематитового), реже битуминозного материала, пропитывающего отдельные прослои известняков в сочетании с послойным же развитием доломитового агрегата (рис. 2, а.3).

Структура известняков, на фоне которой обособляются сгустки и комковатые выделения, пелитоморфная. Окатанные обломки пелитоморфного (пеллоидного) известняка могут цементироваться тонко-мелкокристаллическим кальцитом.

Форменные образования представлены овально-округлыми либо концентрически-зональными выделениями, напоминающими оолиты, во внутренней зоне которых отмечается тонкозернистый кальцит и доломит Д1 (рис. 3, а.1). Последний может нарастать на форменные образования в виде тонких кристаллических зерен. Доломитизация проявляется также в межформенном пространстве вблизи оолитовых формирований и в межформенных порах. Мелко-среднезернистые кристаллы доломита Д2 и Д3 различаются по месту локализации в породах. Первые развиваются в трещинном пространстве известняков. Вторые, часто имеющие правильную или частично правильную форму ромбоэдров, выделяются по периферии крупных межформенных пор или крупных, скорее всего, ранних трещин, либо развиваются в основной массе породы (рис. 3, а.2, а.3, а.4). Доломиты Д3, развиваясь в основной матрице карбонатного состава в результате метасоматических процессов, могут сохранять между ромбоэдрами поры и пустоты. В зернах кристаллически зернистого доломита Д2 и Д3 фиксируются флюидные включения с движущимися газовыми пузырями при комнатной температуре.

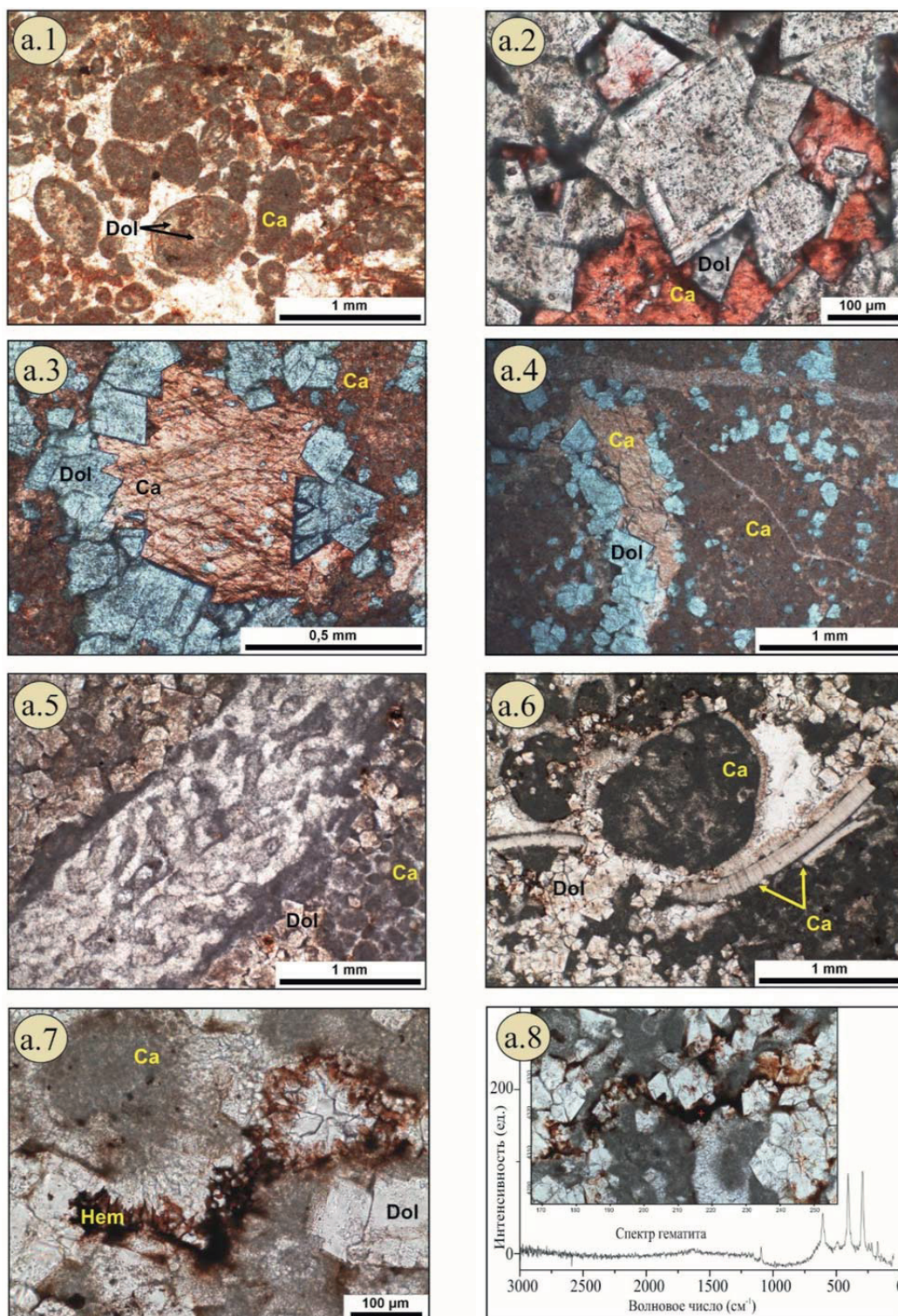
Макрофауна не имеет хорошей сохранности, отмечаются единичные целые раковинки остракод и фораминифер. Органические остатки представлены фрагментами криноидей, мшанок, водорослей, кораллов и брахиопод, полностью замещенных карбонатным веществом (рис. 3, а.5, а.6).

В отдельных участках изученного разреза скв. Х к зонам доломитизации приурочены области развития гематита, частично с битуминозным веществом, что придает породе коричневатокрасный цвет. Гематит пропитывает зерна доломита и слагающую матрицу породы, формирует неправильные сгустковые выделения и пятна (рис. 3, а.7). Совместное его проявление с битуминозным коричневатобурым веществом не всегда позволяет правильно идентифицировать. Наличие преобладающего гематита, по сравнению с битуминозным компонентом, подтверждает полученный спектр комбинационного рассеяния минерала (рис. 3, а.8), рентгенофлуоресцентный анализ и люминесцентно-битуминологические исследования шлифов пород.

В известняках в участках перекристаллизации по периферийной части выделяются крустификационные проявления мелких кристаллов кальцита, часто с подчеркнутой гематитовым агрегатом внутренней зоной, центральная часть выполняется крупнокристаллическим кальцитом.

Битуминозность иногда отмечается в виде примазок, небольших сгустков, может наблюдаться в трещинном пространстве вместе с карбонатным агрегатом.

Пустоты (каверны, трещины или межформенные поры) в породах заполнены карбонатными минералами: доломитом и/или кальцитом, реже выполнены серозеленоватым глинистым веществом.



Ca - кальцит / calcite; Dol - доломит / dolomite; Hem - гематит / hematite

Рис. 3. Фотографии шлифов известняков Северо-Останинского месторождения (a.1–a.7) и спектр гематита (a.8): a.1 – форменные образования известняков; a.2–a.4 – ромбоэдри доломита в карбонатной матрице пород; a.5, a.6 – органические остатки, замещенные кальцитом; a.7 – выделения гематита; a.8 – КР-спектр гематита

Fig. 3. Photographs of limestone thin sections of the Severo-Ostankinsk deposit (a.1–a.7) and the spectrum of hematite (a.8): a.1 – uniform limestone formations; a.2–a.4 – rhombohedra of dolomite in a carbonate matrix; a.5, a.6 – organic remains, substituted with calcite; a.7 – hematite precipitations; a.8 – Raman spectrum of hematite

Типы флюидных включений

Микроскопические наблюдения флюидных включений в восьми пластинах показали, что палеофлюиды, захваченные минералом-хозяином, могут выступать в качестве первичных или вторичных флюидных обособлений в соответствии с критериями, указанными [2, 38].

Для точной идентификации первичных флюидных включений существует только один действительный критерий, а именно идентификация петрографической связи с ростом кристалла. Вторичные и псевдо-вторичные включения первоначально могут наследовать форму перекристаллизованного минерала хозяина.

Первичные флюидные включения обнаружены в доломитах Д2 и Д3, согласно выделенным ранее авторами фазам доломитизации на месторождении (рис. 4). Для доломитов Д2 первичные флюидные включения были ограничены зонами роста и ориентированы параллельно граням кристалла. Флюидные включения вытянутой и удлинённой формы размером 3–5 μm встречаются и в центральной части, и по периферии кристаллов доломита. В замещающих доломитах Д3 внутренней зоны роста не наблюдается, однако изолированные флюидные включения в кристалле интерпретируются как первичные для доломита (но вторичные относительно самой породы – известняка), поскольку обнаруживают правильную ромбическую форму флюидного включения с заключенной в него газовой фазой, распределение идет вдоль направления роста кристаллов. Измеряемые вдоль самой длинной стороны включения достигают размеров до 10 μm .

Петрографические наблюдения позволили установить многочисленные мелкие первичные (или первично-вторичные) флюидные включения, распределенные вдоль зон роста, в кальцитовом материале заполнения трещин и поровых про-

странств. Как и с доломитами, данные включения могут считаться первичными для кальцита, но являться вторичными по отношению к протолисту, изменяемому в результате различных процессов диагенеза и метасоматоза.

Все изучаемые флюидные включения имеют две фазы – жидкую и газовую. Последняя составляет около 10–15 % от общего объема включений.

Характеристика КР-спектров флюидных включений

При изучении высококонцентрированных фаз во флюидных включениях (капельки чистой воды, пузырьки газа, находящиеся под высоким давлением, дочерние минералы) в большинстве случаев интерференция минерала-хозяина не оказывает существенных помех. В то время как определение слабоконцентрированных компонентов (газовые пузырьки, находящиеся при атмосферном давлении, присутствие в малых концентрациях веществ) в растворах проводится с большими трудностями или даже вообще невозможно [2].

Установление характерных значений пиков спектра, таких как положение и площадь пика, является одной из основных целей анализа спектров комбинационного рассеяния. Типичный КР-спектр, полученный при исследовании флюидных включений, показал наличие спектров «неизвестного вещества» и минерала-хозяина – доломита (карбоната кальция и магния). Поскольку КР-спектры в жидких включениях показывают широкие перекрывающиеся полосы из-за минеральной матрицы, то наилучшим подходом к их изучению является выбор фонового спектра участков самой минеральной матрицы, свободных от включений (базовой линии минерала-хозяина), затем в пределах флюидного включения жидкой фазовой составляющей (без пузырька) и внутри газо-

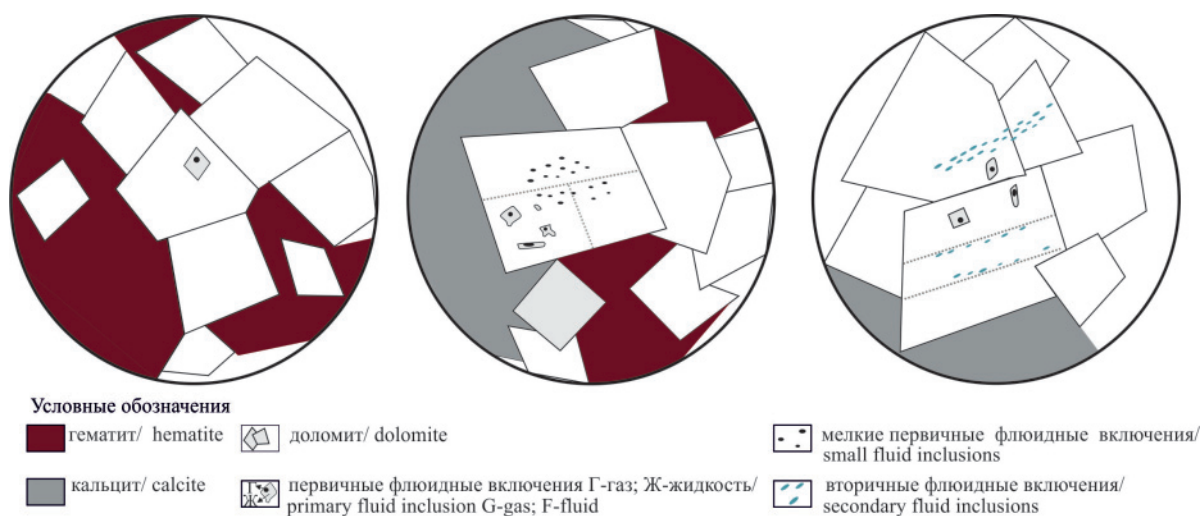


Рис. 4. Зарисовка с пластины двухфазных первичных флюидных включений с преобладанием жидкости, захваченных в зоне роста ромбоэдрических кристаллов доломита Д3

Fig. 4. Sketch of two-phase, liquid-dominated primary fluid inclusions trapped in the dolomite D3 growth zone

вой фазы (пузырька) (рис. 5, а). В этом случае можно установить, какие пики соответствуют матрице и вычесть их из получаемых спектров жидких и газовых фаз флюидных включений.

Например, карбонатные минералы (кальцит и доломит) имеют три различных вида основных пиков в спектре. Однако существенные различия оче-

видны в позициях их соответствующих спектров. Для кальцита характерны спектры с пиками $1085 (v_1)$, $1450 (v_3)$ и $712 \text{ см}^{-1} (v_4)$, сетевые виды составляют 156 и 284 см^{-1} . У доломита имеются основные пики $1097 (v_1)$, $1443 (v_3)$ и $725 \text{ см}^{-1} (v_4)$, сетевые виды находятся в 299 и 176 см^{-1} , как показано на рис. 5, б.

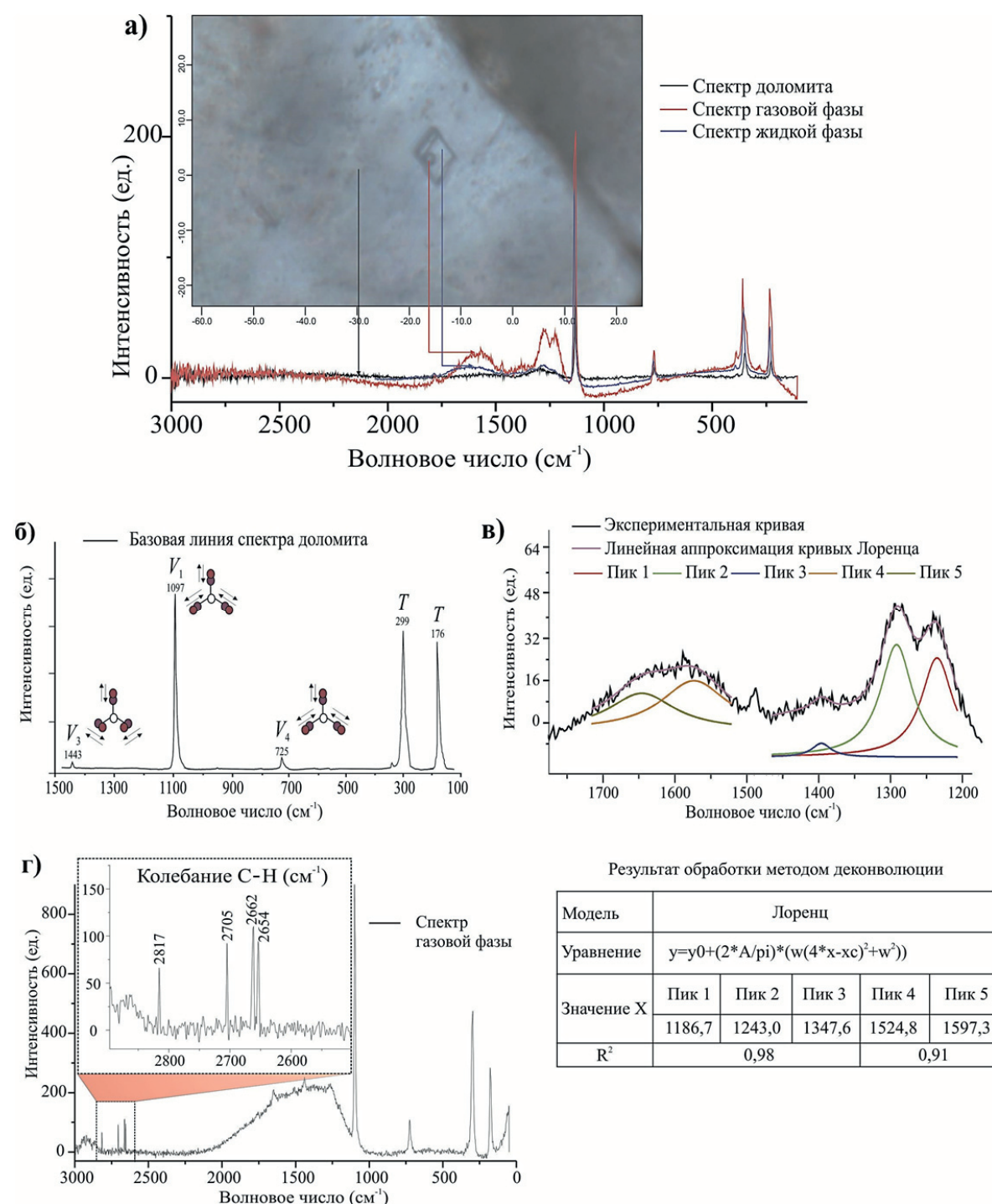


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния: а) газовой и жидкой фаз, доломитовой матрицы породы; б) базовый КР-спектр доломита (по [28]); в) пример расщепления (деконволюция) спектров; г) пример спектра второго порядка (колебание C-H)

Fig. 5. Raman spectrum: а) gas and liquid phases and dolomite matrix; б) base Raman spectrum of dolomite (according to [28]); в) example of splitting (deconvolution) of spectra; г) example of a second-order spectrum (C-H vibration)

Идентификация сложных спектров, в которых четко проявляется спектр минеральной основной матрицы и отмечается наложение более слабых колебаний других компонентов, как правило, проблематична, но может осуществляться по полосам поглощения. В этом случае «строгих правил для проведения расшифровки спектров не существует» [39], но исследователи различают в спектрах две основные области: область функциональных групп ($4000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) и область «отпечатков пальцев» ($1500\text{--}625\text{ см}^{-1}$).

В настоящей работе авторы предлагают один из возможных примеров определения КР-спектра неизвестного по составу компонента с полосами в области $3360\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ (рис. 5, в, г).

Сравнение экспериментально полученных спектров комбинационного рассеяния со спектрами в опубликованных научных работах показало, что спектральный КР-сигнал, регистрируемый в области первого порядка между 1000 и 2000 см^{-1} и второго порядка между 2000 и 3500 см^{-1} , соответствует углеродистому материалу [40, 41].

Для анализа КР-спектров углеродистого вещества выделяют «упорядоченный» или «графитовый» G-пик, характерный для хорошо кристаллизованного углеродистого материала; «неупорядоченный» или D-пик – для аморфного углеродистого компонента, в котором может фиксироваться также и S-пик. Отметим, что параметры волнового числа всех этих пиков варьируют в зависимости от длины используемого лазера. Так, по данным [42], при применении лазера 514 нм в области 1500 и 1630 см^{-1} диапазон частот G колебаний, соответствующий ароматическим и олефиновым молекулам, будет типичен большому кругу природных органических веществ (ОВ), в том числе и битумам. На частоте около 1355 см^{-1} обычно фиксируется максимум пика D, при этом спектральные линии второго порядка, в большинстве случаев, очень широкие для разупорядоченных органических веществ, проявляются как S2 линия в области $\approx 2710\text{ см}^{-1}$.

Однако полосы сильно неупорядоченных углеродистых материалов (т. е. аморфного углерода) слишком широки и не имеют определенного значения.

Для получения рамановского спектра газовой фазы во флюидном включении и исключения из него спектральных линий доломитовой матрицы и жидкого компонента проводились измерения отдельно в доломите, флюиде и находящемся в нем пузырьке (рис. 5, а). Анализ КР-спектров газожидких включений установил присутствие полос, характерных для углеродистого материала.

При определении рамановских спектров мелких по размеру газовых включений необходимо учитывать тот факт, что размер пузырька может быть сопоставим с размером пятна лазера или незначительно его превосходить. В этом случае возможно получение спектральных линий углеродистого материала с наложением линий доломита, попадающего в фокальный объем лазерного луча.

Поскольку измеренная интенсивность рамановских видов прямо пропорциональна концентрации, то отношение сигнал–шум рассеяния углеродистого материала ниже, а доломита, занимающего относительно больший объем в исследуемых образцах, выше, что способствует большему рамановскому рассеянию в спектре.

Спектры комбинационного рассеяния, полученные из газовых фаз флюидных первичных включений в кристаллах доломита в разных пластинах, показаны на рис. 6.

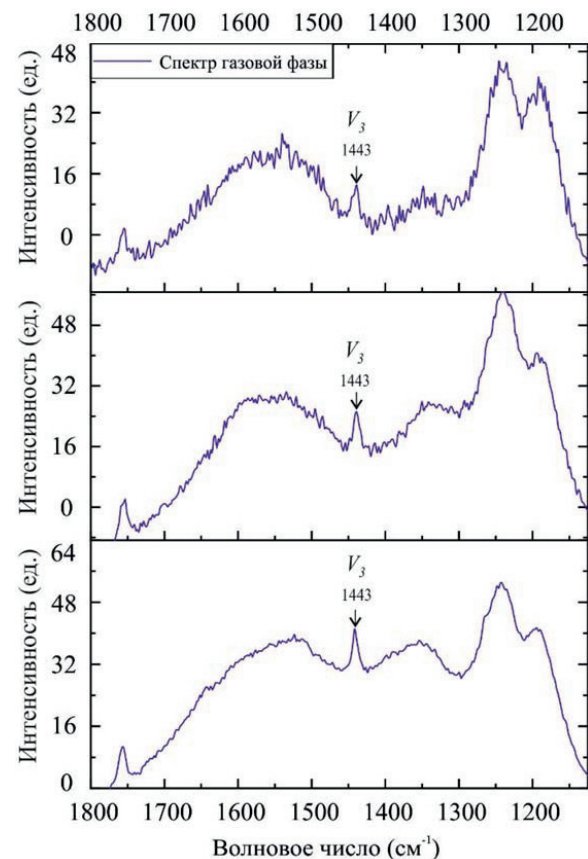


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния газовой фазы из ГЖВ в доломитах. V_3 – пик хозяина-минерала (доломита)

Fig. 6. Raman spectra of the gas phase from fluid inclusions in dolomites. V_3 is one of the peaks of the host mineral (dolomite)

Однако, как и в случае с различными формами аморфного углерода, не существует уникального спектра углеродистого материала [43]. Последний представляет собой сложный материал с точки зрения химии (C, H, O, N), содержащий, помимо возможной твердой фазы, легкие углеводородные остатки или летучие компоненты. Углерод обладает уникальной универсальностью своей химической связи между элементами. Существование углеродных двукратных (sp^1), трехкратных (sp^2) и четырехкратных (sp^3) гибридованных типов связывания отвечает за огромное разнообразие более десяти миллионов органических соединений [44]. Возможно, поэтому полученные спектры очень похожи на спектры аморфного элементарного углерода.

Обсуждение результатов

Изучение петрографических особенностей карбонатных отложений скв. X и X1 Северо-Останинского месторождения позволило установить основные разновидности пород, слагающих разрезы скважин: известняки органогенно-обломочные, известняки доломитизированные и доломиты. Вторичная доломитизация в скважинах проявлена неоднозначно, и содержание доломита в карбонатных породах скв. X (35–45 %) в несколько раз превышает его количество в скв. X1 (3–7 %). Первопричиной отмеченных несовпадений могут являться различия в процессе доломитизации карбонатного органогенного рифового массива, связанные с мозаичностью и зональностью его строения, в том числе, в связи с проявлениями тектонических нарушений, разбивающих поверхность фундамента месторождения на ряд блоков.

Форма и локализация доломита в карбонатных породах, установленная в результате изучения шлифов, позволяет выделять три основные фазы доломитизации:

1. Доломит 1 (Д1) – пелитоморфный и микро-тонкозернистый агрегат, слагающий основную матрицу породы.
2. Доломит 2 (Д2) – кристаллический доломит, развивающийся в трещинах пород.
3. Доломит 3 (Д3) – относительно правильные ромбоэдрические кристаллы, возникающие в основной матрице карбонатного состава в результате метасоматических процессов, между которыми могут сохраниться пустоты.

Флюидные включения, в которых проводилось определение КР-спектров газовой составляющей, наблюдались в кристаллически зернистых агрегатах доломитов 2^{ой} (Д2) и 3^{ей} (Д3) фазы.

Типичные спектры комбинационного рассеяния газовой фазы флюидных включений для различных образцов показывают очень слабую структурную организацию углеродистого материала и имеют две очень широкие полосы вокруг 1150–1380 и 1470–1670 см⁻¹ (рис. 6). Поскольку точное положение полос было неясным, применялся процесс расщепления (деконволюции) спектров для наблюдения скрытых характеристик (рис. 5, в). Значения разложения спектра комбинационного рассеяния следует рассматривать как приблизительные, и в данном исследовании именно они будут применяться для определения положений пиков. Полученные после деконволюции спектры являются сложными с несколькими полосами: 1187, 1243, 1348, 1525 и 1597 см⁻¹.

Положение полосы для углеродистых материалов зависит от длины волнового возбуждающего лазера [43, 45, 46]. Пики между 1150 и 1265 см⁻¹ появляются в органическом материале, содержащем кероген, или в сильно разупорядоченном углеродсодержащем материале, но отсутствуют в чисто графитовых или сильно обугленных материалах. Появление таких пиков обычно объясняется растягивающими колебаниями C–C или C=C

неупорядоченной графитовой сети [47, 48]. В исследованиях [43] использовали лазер длиной 1064 нм и определили пик при 1185 см⁻¹ как пик S, который представляет sp²-sp³ углеродсодержащие структуры в буром угле. Происхождение пика S объясняется колебаниями C_{aromatic}–C_{alkyl}; ароматических эфиров, C–C и C–H в ароматических кольцах. Полученные нами при длине лазера 785 нм пики 1187 и 1243 см⁻¹ при сопоставлении с пиками спектров других исследователей [45] показывают дисперсию ±2–4 см⁻¹ и при последующей корректировке положения пиков становятся близки к аналогичным, выделенным [43], и характеризуют кероген (незрелое органическое вещество) [43, 47].

Положение наблюдаемых пиков в 1525 и 1597 см⁻¹, соответствующих вибрационной моде кристаллизованного графита, не могут быть определены как G-полоса, поскольку режим вибрации этой полосы объясняется той же вибрацией неполных графитовых структур [49].

Существует еще одна дополнительная полоса при 1757±3 см⁻¹, которая в основном соответствует по структуре кетонам C=O с режимом растяжения в интервале 1765–1745 см⁻¹, согласно данным, приведенным KnowItAll®.

В спектрах второго порядка (по [41], это область между 2000 и 3500 см⁻¹) слабо преобразованного углеродистого вещества видны пики при 2654, 2662, 2704 и 2817 см⁻¹, которые относятся к колебаниям связей C–H и S–H (рис. 5, г).

Указанные пики полос в области второго порядка наблюдались не во всех спектрах газовых фаз, что возможно из-за проявления флуоресценции в этом диапазоне спектра.

Заключение

Показана возможность использования рамановской спектроскопии для изучения флюидных включений в осадочных породах. Рассмотрены процедуры проведения и расшифровки КР-спектров, проанализированы результаты полученных спектров комбинационного рассеяния газово-жидких включений в карбонатных нефтеносных отложениях девона Нюрольской впадины Западной Сибири.

Изучение карбонатных пород, слагающих разрезы скв. X и X1 Северо-Останинского месторождения, позволило выделить несколько фаз образования доломита, отличающихся по размерам и формам проявления в породах. Установлены тонко-микрозернистая основная масса доломита Д1, слагающая совместно с пелитоморфным кальцитом форменные образования пород; кристаллически зернистый агрегат доломита Д2, выполняющий трещины в известняках; частично правильные ромбоздры вторичного доломита Д3, развивающиеся в участках перекристаллизации исходных пород.

Флюидные включения с четко фиксируемым газовым компонентом наблюдались в кристалли-

чески зернистых доломитах Д2 и Д3. Проведённые исследования установили присутствие углеводородсодержащих веществ во флюидных включениях вторичных доломитов Северо-Останинского нефтяного месторождения. Наличие этих включений демонстрирует, что образования доломита происходило из флюидов, содержащих углеводородные компоненты. Это наблюдение может дать преимущество для определения времени генерации и миграции нефти в контексте диагенетической и тектонической истории территории.

Результаты, полученные с помощью спектрометрии комбинационного рассеяния газовой составляющей из включений минералообразующих флюидов, показывают, что пики при 1187 и 1243 см⁻¹ типичны для керогена (незрелого органического вещества). В целом в спектрах газовой фазы определены колебания C_{aromatic}-C_{alkyl}; C=C в ароматических кольцах, соединения типа C=C и типа C=O.

В случае с жидкими включениями говорить об абсолютном обнаружении компонентов сложно, поскольку обнаружение небольших количеств данного вещества зависит не только от количества присутствующих атомов, но и от других присутствующих веществ. Отсутствие стандартных образцов с естественными включениями известного состава для сравнения результатов разных лабораторий затрудняет определение.

Для получения большей информации о составе не только газовых, но и флюидных фаз включений во вторичных доломитах, а также о температурном режиме их образования необходимо провести микротермометрический анализ включений, что позволит максимально использовать геологическую информацию для решения вопроса генезиса вторичных (метасоматических) процессов доломитизации и проследить ее возможную связь с нефтенакоплением в палеозойских породах Северо-Останинского месторождения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плечов П.Ю. Методы изучения флюидных и расплавных включений. – М.: КДУ, 2014. – 267 с.
2. Рёддер Э. Флюидные включения в минералах. В 2-х т. Т. 1: Природа включений и методы их исследования / Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – Т. 1. – 560 с.
3. Рёддер Э. Флюидные включения в минералах. В 2-х т. Т. 2: Использование включений при изучении генезиса пород и руд / Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – Т. 2. – 632 с.
4. The use of integrated fluid inclusion studies in constraining oil charge history and reservoir compartmentation: examples from the Jeanne d'Arc Basin, offshore Newfoundland / J. Parnell, D. Middleton, C. Honghan, D. Hall // *Marine and Petroleum Geology*. – 2001. – V. 18. – № 5. – P. 535–549. DOI: 10.1016/S0264-8172(01)00018-6.
5. Assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colours / S.C. George, T.E. Ruble, A. Dutkiewicz, P.J. Eadington // *Applied Geochemistry*. – 2001. – V. 16. – № 4. – P. 451–473. DOI: 10.1016/S0883-2927(00)00051-2.
6. Graney J.R., Kesler S.E. Factors affecting gas analysis of inclusion fluid by quadrupole mass spectrometry // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – V. 59. – № 19. – P. 3977–3986. DOI: 10.1016/0016-7037(95)00238-u.
7. Quantitative trace element analysis of single fluid inclusions by proton-induced X-ray emission (PIXE): application to fluid inclusions in hydrothermal quartz / M. Kurosawa, S. Shimano, S. Ishii, K. Shima, S. Kunihiro, T. Kato // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2003. – V. 67. – № 22. – P. 4337–4352. DOI: 10.1016/S0016-7037(03)00378-8.
8. Microanalysis of fluid inclusions in crustal hydrothermal systems using laser ablation methods / T. Wagner, T. Fusswinkel, M. Wälle, C. Heinrich // *Elements*. – 2016. – V. 12. – № 5. – P. 323–328. DOI: 10.2113/gselements.12.5.323.
9. Synchrotron XRF and XANES investigation of uranium speciation and element distribution in fluid inclusions from unconformity-related uranium deposits / A. Richard, J. Cauzid, M. Cathelineau, M.C. Boiron, J. Mercadier, M. Cuney // *Geofluids*. – 2012. – V. 13. – № 2. – P. 101–111. DOI: 10.1111/gfl.12009.
10. Williams A.E. Mass spectrometric analysis of volatiles in fluid inclusions: aliquot calibration valve to simulate inclusion rupture // *Chemical Geology*. – 1996. – V. 131. – № 1–4. – P. 155–165. DOI: 10.1016/0009-2541(96)00064-2.
11. Pironon J., Barres O. FT-IR Microanalysis of hydrocarbon fluid Inclusions // *Geochemistry of the Earth's surface and of mineral formation 2nd International Symposium*. – France, 1990. – P. 224–226. DOI: org/10.1016/0009-2541(90)90220-2.
12. FT-IR measurements of petroleum fluid inclusions: methane, n-alkanes and carbon dioxide quantitative analysis / J. Pironon, R. Thiery, M. Ayt Ougougdal, S. Teinturier, G. Beaudoin, F. Walgenwitz // *Geofluids*. – 2001. – V. 1. – № 1. – P. 2–10. DOI: 10.1046/j.1468-8123.2001.11002.x.
13. Kihle J. Adaptation of fluorescence excitation-emission microspectroscopy for characterization of single hydrocarbon fluid inclusions // *Organic Geochemistry*. – 1995. – V. 23. – № 11–12. – P. 1029–1042. DOI: 10.1016/0146-6380(95)00091-7.
14. Wopenka B., Pasteris J.D., Freeman J.J. Analysis of individual fluid inclusions by Fourier transform infrared and Raman microspectroscopy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1990. – V. 54. – № 3. – P. 519–533. DOI: 10.1016/0016-7037(90)90349-p.
15. Burke E.A. Raman microspectrometry of fluid inclusions // *Lithos*. – 2001. – V. 55. – № 1–4. – P. 139–158. DOI: 10.1016/S0024-4937(00)00043-8.
16. Jehlička J., Edwards H.G. Raman spectroscopy as a tool for the non-destructive identification of organic minerals in the geological record // *Organic Geochemistry*. – 2008. – V. 39. – № 4. – P. 371–386. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2008.01.005.
17. Raman microspectroscopy, bitumen reflectance and illite crystallinity scale: comparison of different geothermometry methods on fossiliferous Proterozoic sedimentary basins (DR Congo, Mauritania and Australia) / B. Baludikay, C. François, M. Sforza, J. Beghin, Y. Cornet, J. Storme, N. Fagel, F. Fontaine, R. Littke, D. Baudet, D. Delvaux, E. Javaux // *International Journal of Coal Geology*. – 2018. – V. 191. – P. 80–94. DOI: 10.1016/j.coal.2018.03.007.
18. Fast and accurate shale maturity determination by Raman spectroscopy measurement with minimal sample preparation / B. Saurer, P. Craddock, M. Aljohani, K. Alsamadony, W. Abdallah // *International Journal of Coal Geology*. – 2017. – V. 173. – P. 150–157. DOI: 10.1016/j.coal.2017.02.008.
19. Khatibi S., Ostadhasan M., Aghajanzpour A. Raman spectroscopy: an analytical tool for evaluating organic matter // *Journal of Oil, Gas and Petrochemical Sciences*. – 2018. – V. 1. – № 1. – P. 28–33. DOI: 10.30881/jogps.00007.
20. Tobola T. Raman spectroscopy of organic, solid and fluid inclusions in the Oldest Halite of LGOM area (SW Poland) // *Spectrochimica*

- Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2018. – V. 189. – P. 381–392. DOI: 10.1016/j.saa.2017.08.024
21. Assessment of UV-Raman for analysis of petroleum inclusions / J. Bourdet, R.C. Burruss, R.J. Bodnar, P.J. Eadington // *European Current Research on Fluid Inclusions (ECROFI-XXI)*. – Austria: Montanuniversität Leoben, 2011. – P. 50–51.
22. Burke E.A., Lustenhouwer W.J. The application of a multichannel laser Raman microprobe (Microdil-28®) to the analysis of fluid inclusions // *Chemical Geology*. – 1987. – V. 61. – № 1–4. – P. 11–17. DOI: 10.1016/0009-2541(87)90021-0.
23. Raman spectroscopy of crude oils and hydrocarbon fluid inclusions: a feasibility study / D. Orange, E. Knitile, D. Farber, Q. Williams // *Mineral Spectroscopy*. – 1996. – V. 5. – № 5. – P. 65–81. URL: <https://www.tib.eu/en/search/id/BLCP%3ACN024271905/Raman-spectroscopy-of-crude-oils-and-hydrocarbon/> (дата обращения 18.10.2018).
24. Raman characteristics of hydrocarbon and hydrocarbon inclusions / N. Zhang, Z. Tian, Y. Leng, H. Wang, F. Song, J. Meng // *Science in China Series D: Earth Sciences*. – 2007. – V. 50. – № 8. – P. 1171–1178. DOI: 10.1007/s11430-007-0078-9.
25. Characterization of hydrocarbon-bearing fluid inclusion in sandstones of Jaisalmer basin, Rajasthan: A preliminary approach / D. Verma, G.N. Jadhav, T.K. Biswal, S.K. Jena, N. Sharma // *Journal of the Geological Society of India*. – 2012. – V. 80. – № 4. – P. 505–514. DOI: 10.1007/s12594-012-0170-4.
26. Nandakumar V., Jayanthi J. L. Hydrocarbon fluid inclusions, API gravity of oil, signature fluorescence emissions and emission ratios: an example from Mumbai offshore, India // *Energy & Fuels*. – 2016. – V. 30. – № 5. – P. 3776–3782. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b02952.
27. Jayanthi J.L., Nandakumar V., Anoop S.S. Feasibility of a 785 nm diode laser in Raman spectroscopy for characterizing hydrocarbon-bearing fluid inclusions in Mumbai Offshore Basin, India // *Petroleum Geoscience*. – 2017. – V. 23. – № 3. – P. 369–375. DOI: 10.1144/petgeo2016-071.
28. Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2012. – V. 112. – P. 1–20. DOI: 10.1016/j.gexplo.2011.09.009.
29. Carey P.R. Raman Spectroscopy, the sleeping giant in structural biology, awakes // *Journal of Biological Chemistry*. – 1999. – V. 274. – № 38. – P. 26625–26628. DOI: 10.1074/jbc.274.38.26625.
30. Опыт комплексного сейсмофациального анализа данных МОГТ и КМПВ / Р.В. Белов, Н.И. Карапузов, В.А. Кондратов, В.П. Мельников // *Геология нефти и газа*. – 1990. – С. 33–36. URL: <http://geolib.ru/OilGasGeo/1990/03/Stat/stat11.html> (дата обращения 19.10.2018).
31. Белов Р.В. Переинтерпретация сейсморазведочных материалов по верхнепалеозойским залежам УВ юго-востока Западной Сибири // *Геология нефти и газа*. – 1992. – С. 5–8. URL: <http://geolib.ru/OilGasGeo/1992/04/Stat/stat02.html> (дата обращения 19.10.2018).
32. Конторович В.А. Тектоника и нефтегазоносность мезозойско-кайнозойских отложений юго-восточных районов Западной Сибири / науч. ред. В.А. Сурков. – Новосибирск: Изд-во СО РАН. Фил. «ГЕО», 2002. – 253 с. URL: https://xn--90ax2c.xn--p1ai/catalog/004971_000039_TUMNB-RU_EK_26.325_%D0%9A65-087083/ (дата обращения 20.10.2018).
33. Litho-geophysical structure of Paleozoic-Mesozoic contact zones in North-Ostaninsk oil field (Tomsk Oblast) / A. Ezhova, V. Merkulov, V. Chekanstev, R. Abramova // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* – 2015. – № 24. – С. 1–8. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/24/1/012013> (дата обращения 20.10.2018).
34. Дубатов В.Н., Краснов В.И. Палеобиогеография Западно-Сибирского моря в девонский период // *Геология и геофизика*. – 1993. – № 4. – С. 27–36.
35. Решения межведомственного совещания по рассмотрению и принятию региональной стратиграфической схемы палеозойских образований Западно-Сибирской равнины / под ред. В.И. Краснова. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 1999. – 80 с.
36. Краснов В.И., Исаев Г.Д., Саев В.И. Новые данные по литостратиграфии палеозойских отложений юго-востока Западно-Сибирской плиты // *Региональная стратиграфия нефтегазовых районов*. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 1988. – С. 9–13.
37. Конторович А.Э. Первая отраслевая научно-исследовательская организация в области геологии нефти и газа в Сибири // *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири*. – Новосибирск: СНИИГГиМС, 2012. – № 1. – С. 5–15.
38. Shepherd T.J., Rankin A.H., Alderton D.H. A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies. – 1985. – 239 с. – URL: https://www.researchgate.net/publication/279763895_A_Practical_Guide_to_Fluid_Inclusion_Studies (дата обращения 30.06.2018).
39. Ильичев И.С., Лазарев М.А., Щепалов А.А. Основы физико-химического анализа продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза. – 2010. – 163 с. – URL: <https://www.twirpx.com/file/494438/> (дата обращения 30.06.2018).
40. Jehlička J., Urban O., Pokorný J. Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2003. – V. 59. – № 10. – P. 2341–2352. DOI: 10.1016/S1386-1425(03)00077-5.
41. Diagenetic thermal evolution of organic matter by Raman spectroscopy / A. Schito, C. Romano, S. Corrado, D. Grigo, B. Poe // *Organic Geochemistry*. – 2017. – V. 106. – P. 57–67. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2016.12.006.
42. Филиппов М.М. Рамановская спектроскопия как метод изучения глубоко углефицированного органического вещества. Ч. 1. Основные направления использования // *Труды Карельского научного центра РАН*. – 2014. – № 1. – P. 115–134.
43. Li X., Hayashi J., Li C. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal // *Fuel*. – 2006. – V. 85. – № 12–13. – P. 1700–1707. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.03.008.
44. Dennison J.R., Holtz M., Swain G. Raman spectroscopy of carbon materials // *Spectroscopy*. – 1996. – V. 11. – № 8. – P. 38–45.
45. Characterization of carbonaceous materials using Raman spectroscopy: a comparison of carbon nanotube filters, single- and multi-walled nanotubes, graphitised porous carbon and graphite / H.M. Heise, R. Kuckuk, A. Ojha K., A. Srivastava, V. Srivastava, B.P. Asthana // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2009. – V. 40. – № 3. – P. 344–353. DOI: 10.1002/jrs.2120.
46. Wang Y., Alsmeyer D., McCreery R. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra // *Journal Chemistry of Materials*. – 1990. – V. 2. – № 5. – P. 557–563. DOI: 10.1021/cm00011a018.
47. Rapid, direct and non-destructive assessment of fossil organic matter via microRaman spectroscopy / N. Ferralis, E.D. Matys, A.H. Knoll, C. Hallmann, R.E. Summons // *Carbon*. – 2016. – V. 108. – P. 440–449. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.07.039.
48. Raman spectral characteristics of magmatic-contact metamorphic coals from Huainan Coalfield, China / S. Chen, D. Wu, G. Liu, R. Sun // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2017. – V. 171. – № 3. – P. 31–39. DOI: 10.1016/j.saa.2016.07.032.
49. A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width / Y. Kouketsu, T. Mizukami, H. Mori, S. Endo, M. Aoya, H. Hara, S. Wallis // *Island Arc*. – 2014. – V. 23. – № 1. – P. 33–50. DOI: 10.1111/iar.12057.

Поступила 08.02.2019 г.

Информация об авторах

Краснощечкова Л.А., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Гарсия Бальса А.С., аспирант Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Белозёров В.Б., доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией геологии Центра подготовки и переподготовки специалистов нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 552.541:550.8.014

COMPOSITION OF FLUID INCLUSIONS BY RAMAN SPECTROSCOPY IN PALEOZOIC CARBONATE ROCKS OF SEVERO-OSTANINSK FIELD, WESTERN SIBERIA

Lyubov A. Krasnoshchekova¹,
krasnl@tpu.ruAura S. García¹,
garciaas@hw.tpu.ruVladimir B. Belozеров¹,
belozerovb@hw.tpu.ru¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the research is related to the possibility of detecting hydrocarbon deposits in the Paleozoic carbonate sediments of Western Siberia and increasing the oil and gas potential of the region.

The aim of the research is to determine the composition of gas-liquid inclusions in dolomitized carbonate rocks of Severo-Ostaninsk oil field using Raman spectroscopy, which will allow clarifying information on fluid composition and conditions of formation of secondary dolomites in limestone, due to their association with oil and gas accumulation zones.

The research object is the carbonate deposits in the roof part of the pre-Jurassic basement in Severo-Ostaninsk area of Western Siberia.

Methods: petrographic (crystal optics), Raman spectroscopy and UV photoluminescence analysis.

Results. The well section of the Severo-Ostaninsk field is composed of organogenic-oolitic limestone and dolomite of varying grain size. The petrographic study of carbonate rocks allowed distinguishing main phases of dolomitization in limestones: primary pelito-morphic material composing rock matrix together with calcite; secondary crystalline dolomite fulfilling fractures; and dolomite forming partially regular rhombohedral crystals. On a specific material, it was shown that using the Raman spectroscopy method, it was possible to detect in the gas-liquid inclusions of secondary dolomites spectral peaks at 1187, 1243, 1348 cm⁻¹ typical of kerogen-containing organic matter, and peaks at 1525 and 1597 cm⁻¹ characteristics of highly disordered carbon-containing material. The origin of these peaks are generated by C_{aromatic}-C_{alkyl} vibrations; aromatic ethers, C-C and C-H in aromatic rings. The contribution from C=O vibration was established as well. The presence of gas phases in the inclusions suggests that secondary dolomite in carbonate rocks was formed in the presence of carbonaceous matter dissolved in the rock-forming fluid.

Key words:

Raman spectroscopy, fluid inclusions, Pre-Jurassic carbonate rocks, dolomite, Western Siberia.

REFERENCES

1. Plechov P.Yu. *Metody izucheniya flyuidnykh i rasplavnykh vklyucheny* [Methods for studying fluid and melt inclusions]. Moscow, KDU Publ., 2014. 267 p.
2. Roedder E. Flyuidnye vklyucheniya v mineralakh [Fluid inclusions in minerals]. *Priroda vklyucheniya i metody ikh issledovaniya* [The nature of inclusions and their research methods]. Translated from English. Moscow, Mir Publ., 1987. Vol. 1, 560 p.
3. Roedder E. Flyuidnye vklyucheniya v mineralakh [Fluid inclusions in minerals]. *Ispolzovanie vklyucheniya pri izuchenii genezisa porod i rud* [Use of inclusions when studying genesis of rocks and ores]. Translated from English. Moscow, Mir Publ., 1987. Vol. 2, 632 p.
4. Parnell J., Middleton D., Honghan C., Hall D. The use of integrated fluid inclusion studies in constraining oil charge history and reservoir compartmentation: examples from the Jeanne d'Arc Basin, offshore Newfoundland. *Marine and Petroleum Geology*, 2001, vol. 18, no. 5, pp. 535–549. DOI: 10.1016/S0264-8172(01)00018-6.
5. George S.C., Ruble T.E., Dutkiewicz A., Eadington P.J. Assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colours. *Applied Geochemistry*, 2001, vol. 16, no. 4, pp. 451–473. DOI: 10.1016/S0883-2927(00)00051-2.
6. Graney J.R., Kesler S.E. Factors affecting gas analysis of inclusion fluid by quadrupole mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, vol. 59, no. 19, pp. 3977–3986. DOI: 10.1016/0016-7037(95)00238-u.
7. Kurosawa M., Shimano S., Ishii S., Shima K., Kunihiro S., Kato T. Quantitative trace element analysis of single fluid inclusions by proton-induced X-ray emission (PIXE): application to fluid inclusions in hydrothermal quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, vol. 67, no. 22, pp. 4337–4352. DOI: 10.1016/S0016-7037(03)00378-8.
8. Wagner T., Fusswinkel T., Wälle M., Heinrich C. Microanalysis of fluid inclusions in crustal hydrothermal systems using laser ablation methods. *Elements*, 2016, vol. 12, no. 5, pp. 323–328. DOI: 10.2113/gselements.12.5.323.
9. Richard A., Cauzid J., Cathelineau M., Boiron M. C., Mercadier J., Cuney M. Synchrotron XRF and XANES investigation of uranium speciation and element distribution in fluid inclusions from unconformity-related uranium deposits. *Geofluids*, 2012, vol. 13, no. 2, pp. 101–111. DOI: 10.1111/gfl.12009.
10. Williams A.E. Mass spectrometric analysis of volatiles in fluid inclusions: aliquot calibration valve to simulate inclusion rupture. *Chemical Geology*, 1996, vol. 131, no. 1–4, pp. 155–165. DOI: 10.1016/0009-2541(96)00064-2.
11. Pironon J., Barres O. FT-IR Microanalysis of hydrocarbon fluid Inclusions. *Geochemistry of the Earth's surface and of mineral formation 2nd International Symposium*, France, 1990, pp. 224–226. DOI: org/10.1016/0009-2541(90)90220-2.
12. Pironon J., Thierry R., Ayt Ougougdal M., Teinturier S., Beaudoin G., Walgenwitz F. FT-IR measurements of petroleum fluid inclusions: methane, n-alkanes and carbon dioxide quantitative analysis. *Geofluids*, 2001, vol. 1, no. 1, pp. 2–10. DOI: 10.1046/j.1468-8123.2001.11002.x.

13. Kihle J. Adaptation of fluorescence excitation-emission microspectroscopy for characterization of single hydrocarbon fluid inclusions. *Organic Geochemistry*, 1995, vol. 23, no. 11–12, pp. 1029–1042. DOI: 10.1016/0146-6380(95)00091-7.
14. Wopenka, B., Pasteris J.D., Freeman J.J. Analysis of individual fluid inclusions by Fourier transform infrared and Raman microspectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, vol. 54, no. 3, pp. 519–533. DOI: 10.1016/0016-7037(90)90349-p.
15. Burke E.A. Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos*, 2001, vol. 55, no. 1–4, pp. 139–158. DOI: 10.1016/S0024-4937(00)00043-8.
16. Jehlička J., Edwards H.G. Raman spectroscopy as a tool for the non-destructive identification of organic minerals in the geological record. *Organic Geochemistry*, 2008, vol. 39, no. 4, pp. 371–386. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2008.01.005.
17. Baludikay B., François C., Sforza M., Beghin J., Cornet Y., Storme J., Fagel N., Fontaine F., Littke R., Baudet D., Delvaux, J.-v. Raman microspectroscopy, bitumen reflectance and illite crystallinity scale: comparison of different geothermometry methods on fossiliferous Proterozoic sedimentary basins (DR Congo, Mauritania and Australia). *International Journal of Coal Geology*, 2018, vol. 191, pp. 80–94. DOI: 10.1016/j.coal.2018.03.007
18. Sauerer B., Craddock P., Aljohani M., Alsamadony K., Abdallah W. Fast and accurate shale maturity determination by Raman spectroscopy measurement with minimal sample preparation. *International Journal of Coal Geology*, 2017, vol. 173, pp. 150–157. DOI: 10.1016/j.coal.2017.02.008
19. Khatibi S., Ostadhasan M., Aghajani A. Raman spectroscopy: an analytical tool for evaluating organic matter. *Journal of Oil, Gas and Petrochemical Sciences*, 2018, vol. 1, no. 1, pp. 28–33. DOI: 10.30881/jogps.00007
20. Toboła T. Raman spectroscopy of organic, solid and fluid inclusions in the Oldest Halite of LGOM area (SW Poland). *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, vol. 189, pp. 381–392. DOI: 10.1016/j.saa.2017.08.024
21. Bourdet J., Burruss R.C., Bodnar R.J., Eadington P.J. Assessment of UV-Raman for analysis of petroleum inclusions. *European Current Research on Fluid Inclusions (ECROFI-XXI)*. Austria, Montanuniversität Leoben, 2011. pp. 50–51.
22. Burke E.A., Lustenhouwer W.J. The application of a multichannel laser Raman microprobe (Microdil-28®) to the analysis of fluid inclusions. *Chemical Geology*, 1987, vol. 61, no. 1–4, pp. 11–17. DOI: 10.1016/0009-2541(87)90021-0.
23. Orange D., Kinitile E., Farber D., Williams Q. Raman spectroscopy of crude oils and hydrocarbon fluid inclusions: A feasibility study. *Mineral Spectroscopy*, 1996, vol. 5, no. 5, pp. 65–81. Available at: <https://www.tib.eu/en/search/id/BLCP%3ACN024271905/Raman-spectroscopy-of-crude-oils-and-hydrocarbon/> (accessed 18 October 2018).
24. Zhang N., Tian Z., Leng Y., Wang H., Song F., Meng J. Raman characteristics of hydrocarbon and hydrocarbon inclusions. Science in China Series D: *Earth Sciences*, 2007, vol. 50, no. 8, pp. 1171–1178. DOI: 10.1007/s11430-007-0078-9.
25. Verma D., Jadhav G.N., Biswal T.K., Jena S.K., Sharma N. Characterization of hydrocarbon-bearing fluid inclusion in sandstones of Jaisalmer basin, Rajasthan: a preliminary approach. *Journal of the Geological Society of India*, 2012, vol. 80, no. 4, pp. 505–514. DOI: 10.1007/s12594-012-0170-4.
26. Nandakumar V., Jayanthi J.L. Hydrocarbon fluid inclusions, API gravity of oil, signature fluorescence emissions and emission ratios: an example from Mumbai offshore, India. *Energy & Fuels*, 2016, vol. 30, no. 5, pp. 3776–3782. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b02952.
27. Jayanthi J.L., Nandakumar V., Anoop S.S. Feasibility of a 785 nm diode laser in Raman spectroscopy for characterizing hydrocarbon-bearing fluid inclusions in Mumbai Offshore Basin, India. *Petroleum Geoscience*, 2017, vol. 23, no. 3, pp. 369–375. DOI: 10.1144/petgeo2016-071.
28. Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, vol. 112, pp. 1–20. DOI: 10.1016/j.gexplo.2011.09.009.
29. Carey P.R. Raman Spectroscopy, the sleeping giant in structural biology, awakes. *Journal of Biological Chemistry*, 1999, vol. 274, no. 38, pp. 26625–26628. DOI: 10.1074/jbc.274.38.26625.
30. Belov R.V., Karapuzov N.I., Kondrashov V.A., Melnikov V.P. Experience in combined seismic facies analysis of CDP and CMRW. *Oil and gas geology*, 1990, pp. 33–36. In Rus. Available at: <http://geolib.ru/OilGasGeo/1990/03/Stat/stat11.html> (accessed 19 October 2018).
31. Belov R.V. Reinterpretation of seismic data on Upper Paleozoic hydrocarbon deposits in the southeastern part of Western Siberia. *Oil and gas geology*, 1992, pp. 5–8. In Rus. Available at: <http://geolib.ru/OilGasGeo/1992/04/Stat/stat02.html> (accessed 19 October 2018).
32. Kontorovich V.A. *Tektonika i neftegazonosnost mezozoyско-kaynozoysskikh otlozheniy yugo vostochnykh rayonov Zapadnoy Sibiri* [Tectonic and petroleum potential of the Mesozoic-Cenozoic sediments of the south-eastern regions of Western Siberia]. Scientific ed. V.A. Surkov. Novosibirsk, SB RAS. «GEO» Publ. house, 2002. 253 p. Available at: https://xn--90ax2c.xn--p1ai/catalog/004971_000039_TUMNB-RU_EK_26.325_%D0%9A65-087083/ (accessed 20 October 2018).
33. Ezhova A., Merkulov V., Chekanstev V., Abramova R. Litho-geophysical structure of Paleozoic-Mesozoic contact zones in North-Ostaninsk oil field (Tomsk Oblast). *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 2015, no. 24, pp. 1–8. Available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/24/1/012013> (accessed 20 October 2018).
34. Dubatolov V.N., Krasnov V.I. Paleobiogeografiya Zapadno-Sibirskogo moray v devonskiy period [Paleobiogeography of the West Siberian Sea in the Devonian period]. *Russian Geology and Geophysics*, 1993, no. 4, pp. 27–36.
35. *Resheniya mezhvedomstvennogo soveshchaniya po rassmotreniyu i prinyatiyu regionalnoy stratigraficheskoy skhemy paleozoysskikh obrazovaniy Zapadno-Sibirskoy ravniny* [Decisions of interdepartmental meeting on the review and adoption of the regional stratigraphic scheme of the Paleozoic formations of the West Siberian Plain]. Ed. by V.I. Krasnov. Novosibirsk, SNIIGGIMS Publ., 1999. 80 p.
36. Krasnov V.I., Isaev G.D., Saev V.I. Novye dannye po litostratigrafii paleozoysskikh otlozheniy yugo-vostoka Zapadno-Sibirskoy plity [New lithostratigraphy data on the Paleozoic deposits of the south-east of the West Siberian Plate]. *Regionalnaya stratigrafiya neftegazonosnykh rayonov* [Regional stratigraphy of oil and gas regions]. Novosibirsk, SNIIGGIMS Publ., 1988. pp. 9–13.
37. Kontorovich V.A. Pervaya otraslevaya nauchno-issledovatel'skaya organizatsiya v oblasti geologii nef'ti i gaza v Sibiri [The first department research organization in the field of geology of oil and gas in Siberia]. *Geologiya i mineralno-syrevye resursy Sibiri* [Geology and mineral resources of Siberia]. Novosibirsk, SNIIGGIMS Publ., 2012. No. 1, pp. 5–15.
38. Shepherd T.J., Rankin A.H., Alderton D.H. *A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies*. 1985. 239 p. Available at: https://www.researchgate.net/publication/279763895_A_Practical_Guide_to_Fluid_Inclusion_Studies (accessed 30 June 2018).
39. Ilichev I.S., Lazarev M.A., Shchepalov A.A. Fundamentals of physico-chemical analysis of refined petroleum products and petrochemical synthesis. 2010, 163 p. In Rus. Available at: <https://www.twirpx.com/file/494438/> (accessed 30 June 2018).
40. Jehlička J., Urban O., Pokorný J. Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*

- py, 2003, vol. 59, no. 10, pp. 2341–2352. DOI: 10.1016/s1386-1425(03)00077-5.
41. Schito A., Romano C., Corrado S., Grigo D., Poe B. Diagenetic thermal evolution of organic matter by Raman spectroscopy. *Organic Geochemistry*, 2017, vol. 106, pp. 57–67. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2016.12.006.
42. Filippov M.M. Ramanovskaya spektroskopiya kak metod izucheniya gluboko uglefitsirovannogo organicheskogo veshchestva. Ch. 1. Osnovnye napravleniya ispolzovaniya [Raman spectroscopy as a method for studying deeply carbonated organic matter. P. 1. The main directions of use]. *Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2014, no. 1, pp. 115–134.
43. Li X., Hayashi J., Li C. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal. *Fuel*, 2006, vol. 85, no. 12–13, pp. 1700–1707. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.03.008.
44. Dennison J.R., Holtz M., Swain G. Raman spectroscopy of carbon materials. *Spectroscopy*, 1996, vol. 11, no. 8, pp. 38–45.
45. Heise H.M., Kuckuk R., Ojha A.K., Srivastava A., Srivastava V., Asthana B.P. Characterization of carbonaceous materials using Raman spectroscopy: a comparison of carbon nanotube filters, single- and multi-walled nanotubes, graphitised porous carbon and graphite. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009, vol. 40, no. 3, pp. 344–353. DOI: 10.1002/jrs.2120.
46. Wang Y., Alsmeyer D., McCreery R. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Journal Chemistry of Materials*, 1990, vol. 2, no. 5, pp. 557–563. DOI: 10.1021/cm00011a018.
47. Ferralis N., Matys E.D., Knoll A.H., Hallmann C., Summons R.E. Rapid, direct and non-destructive assessment of fossil organic matter via microRaman spectroscopy. *Carbon*, 2016, vol. 108, pp. 440–449. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.07.039.
48. Chen S., Wu D., Liu G., Sun R. Raman spectral characteristics of magmatic-contact metamorphic coals from Huainan Coalfield, China. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, vol. 171, no. 3, pp. 31–39. DOI: 10.1016/j.saa.2016.07.032.
49. Kouketsu Y., Mizukami T., Mori H., Endo S., Aoya M., Hara H., Wallis S. A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width. *Island Arc*, 2014, vol. 23, no. 1, pp. 33–50. DOI: 10.1111/iar.12057.

Received: 8 February 2019.

Information about the authors

Lyubov A. Krasnoshchekova, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Aura S. García, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Vladimir B. Belozarov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 004.021;004.932;519.673+519.24+621.391

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КОНТУРНЫХ ДЕТЕКТОРОВ НА ОСНОВЕ ТОЧЕЧНОГО ПОТОКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Кочегуров Александр Иванович¹,
kaicc@tpu.ru

Дубинин Дмитрий Владимирович²,
dmitrii.v.dubinin@tusur.ru

Виктор Герингер³,
geringer@dhbw-ravensburg.de

Рейф Конрад³,
reif@dhbw-ravensburg.de

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

² Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 40.

³ Баден-Вюртембергский объединенный государственный университет,
Германия, 88045, Фридрихсхафен, Фалленбруннен, 2.

Актуальность. В настоящее время много внимания уделяется созданию эффективных систем, предназначенных для обработки, хранения и передачи больших потоков информации, получаемой в виде изображений пространственно-временных полей в таких областях человеческой деятельности, как космонавтика, геология и геофизика, картография, навигация, дефектоскопия и во многих других. В большинстве этих систем при реализации алгоритмов детектирования в качестве эталонных изображений используются реальные снимки. Например, это характерно для выделения и прослеживания границ отраженных волн на изображениях сейсмических полей, получаемых при поиске нефтяных и газовых месторождений. Представление эталонных изображений в виде реальных снимков позволяет настроить алгоритм на конкретную предметную область, но усложняет оценку качества используемого алгоритма и проведение его объективного сравнения с другими алгоритмами, реализующими подобные процедуры.

Цель: исследование эффективности выделения контурного рисунка изображений различными алгоритмами детектирования на основе обобщенного комплексного критерия, предложенного авторами данной работы. Это позволит подойти объективно к выбору наилучшего алгоритма детектирования и подбору оптимальных значений его параметров для любой предметной области.

Методы и средства исследования. При проведении экспериментов были использованы методы стохастического моделирования пространственно-временных сигналов и полей. Сам вычислительный эксперимент проводился в среде программного комплекса «КИМ СП».

Результаты. Проведен анализ методов оценивания операторов поиска и локализации границ, и обобщены основные типы ошибок. На основе предложенной классификации метрик эффективности работы контурных детекторов рассмотрен обобщенный комплексный критерий оценки качества выделения контурных рисунков в изображениях, показаны возможные составляющие обобщенного показателя качества и формальные подходы к выбору весовых коэффициентов метрик. Приведен пример реализации обобщенного показателя качества, включающего пять метрик, и исследована его эффективность для трех квазиоптимальных алгоритмов оконтуривания («Canny», «Magg» и «SEF») при различных уровнях шума. Проведенные исследования позволили сделать выводы об объективности полученных результатов и дать рекомендации по применению алгоритмов оконтуривания.

Ключевые слова:

Контурные детекторы, операторы поиска и локализации границ, пространственно-временные сигналы и поля, стохастическое моделирование, эталонные изображения, метрики эффективности, двумерный точечный поток восстановления.

Анализ методов оценивания операторов поиска и локализации границ

С начала 70-х гг. прошлого столетия разработано большое количество разновидностей операторов для решения задач поиска и локализации границ. Это обусловлено рядом предпосылок и факторов: а) развитие и усовершенствование вычислительной техники, б) появление ёмких цифровых носителей информации, в) разработка и внедрение цифровых камер и тепловизоров, г) миниатюризация радио-

аппаратуры и переход на цифровые методы обработки, д) развитие новых видов радиотехнической аппаратуры, систем дистанционного зондирования земли, к которым предъявлялись дополнительные функциональные требования по помехоустойчивости, точности, надёжности и т. д. В связи с этим остро встал вопрос выбора эффективных в определённой предметной области алгоритмов обработки сигналов, а в частном случае – операторов поиска и локализации границ (ОП и ЛГ).

В настоящее время все методы и подходы к оценке ОП и ЛГ можно разделить на следующие классы (рис. 1). Основопологающими классами являются аналитические [1–3] и экспериментальные [4–22] методы. К первому классу относятся методы анализа ОП и ЛГ на основе аналитических соотношений. При этом анализ базируется на определённых допущениях и предположениях или на моделировании упрощённых процессов получения растрового контурного поля (РКП) [1, 2].

Экспериментальные методы и подходы можно разделить на два подкласса: без использования эталонных изображений (ЭИ) (подкласс А [4–6]) и с использованием ЭИ (подкласс В [7–22]). Методы сопоставления результатов поиска и локализации границ подкласса А основаны на анализе точек окрестностей в пределах до (7×7) и (6×6) , прилегающих к исходящей точке. В этих подходах авторами оцениваются связность контура и его ширина, а также представлен обобщённый критерий качества [4]. Эту группу назовем «подклассом параметрических методов оценки эффективности». Математическая формализация подобных подходов сводится к методикам получения параметрических байесовских оценок. К подклассу А можно отнести и работы, связанные с визуальной оценкой качества РКП [6] группой экспертов. Основоположники подобного ассоциативного подхода исходят из предположения, что РКП должно отвечать совокупности общепринятых визуальных критериев качества. В дальнейшем этот подкласс назовем группой методов визуальной оценки эффективности.

Ко второму подклассу (В) относятся методы и подходы анализа операторов поиска и локализации границ, использующие искусственные или реальные ЭИ для получения необходимых метрик эффективности оконтуривания или сравнения ОП и ЛГ на основе определённого обобщённого показателя качества. При этом субъективный выбор исходных эталонных изображений существенно влияет на результаты исследования.

Рассматривая более детально подкласс В экспериментальных методов, можно выделить три разновидности подходов и разделить их на группы. К первой группе можно отнести подходы, оперирующие с рядом известных реальных эталонных изображений: натюрморта, девушки, танка, взлетно-посадочных полос, домов, Lego-конструкций и т. д. [1, 8, 9, 11–13]. Основными недостатками данного подхода являются субъективность выбора ЭИ и зависимость полученных результатов от предметной области, используемой при тестировании ЭИ. Ко второй группе относятся подходы, авторами которых были использованы простейшие искусственные ЭИ (шаблоны) [14–17]. Например, ряд вертикальных линий, геометрических фигур, шахматная доска или в системе PICASO [14] – исчезающий уступ, улитка, узел и т. д. В этих подходах, исходя из априорно известных координат по-

ложения контура, производится вычисление различных показателей качества детектирования в «коридоре» прохождения контура. К достоинствам подобного подхода, основанного на использовании простейших искусственных ЭИ, относятся: известное априори точное решение задачи локализации границ, возможность контролируемого зашумления (деградации) ЭИ, простота получения и обработки результатов, возможность сравнения полученных результатов с результатами других авторов. Простейшие искусственные ЭИ системы PICASO имеют ряд дополнительных возможностей, позволяющих более детально решать задачи оценки ОП и ЛГ: близкое расположение разных объектов, слабоконтрастные границы, схождение нескольких границ в одной точке, использование элементов теории фракталов при построении искусственных ЭИ.

Среди методов оценки ОП и ЛГ с искусственными ЭИ больший интерес представляют те, которые работают со стохастическими моделями, позволяющими проводить аппроксимацию ЭИ. Эти методы, для реализации которых необходимо выбрать математическую модель, адекватно описывающую аппроксимацию ЭИ, образуют третью группу. Сегодня трудно найти универсальный способ построения случайных полей для моделирования реальных изображений. Поэтому предложенные модели адекватно отражают реальные пространственно-временные сигналы только по некоторому числу характеристик (например, по виду корреляционной функции, интервалу корреляции, контрастности, связности контуров и размеров объектов) [23]. Однако это позволяет ввести вероятностный фактор в процесс получения ЭИ и дает возможность генерировать случайные эталонные изображения с определённым морфологическим полем и определёнными статистическими свойствами [18–21]. Так, например, в работах [18, 22] предложен данный подход для формирования случайных полей на основе двумерного рекуррентного потока восстановления.

Данный метод дает возможность управлять вероятностными и спектральными характеристиками генерируемого поля (случайные искусственные ЭИ), а также его морфологией, следовательно, позволяет получать векторное описание положения границ, лежащих в основе поля [18]. Такой подход позволяет наиболее гибко и объективно подойти к проверке не только ОП и ЛГ, но и к алгоритмам обработки изображений, таких как: скелетизация, сегментация, привязки, распознавание, решение задач КЭС, а также проводить верификацию и сравнение метрик эффективности РПК. Исходя из сказанного, далее рассматривается метод оценки функциональной эффективности ОП и ЛГ на основе искусственных ЭИ, аппроксимированных точечным потоком восстановления. Предварительно рассмотрим существующие метрики эффективности РКП.

Методы оценивания реализации операторов поиска и локализации границ

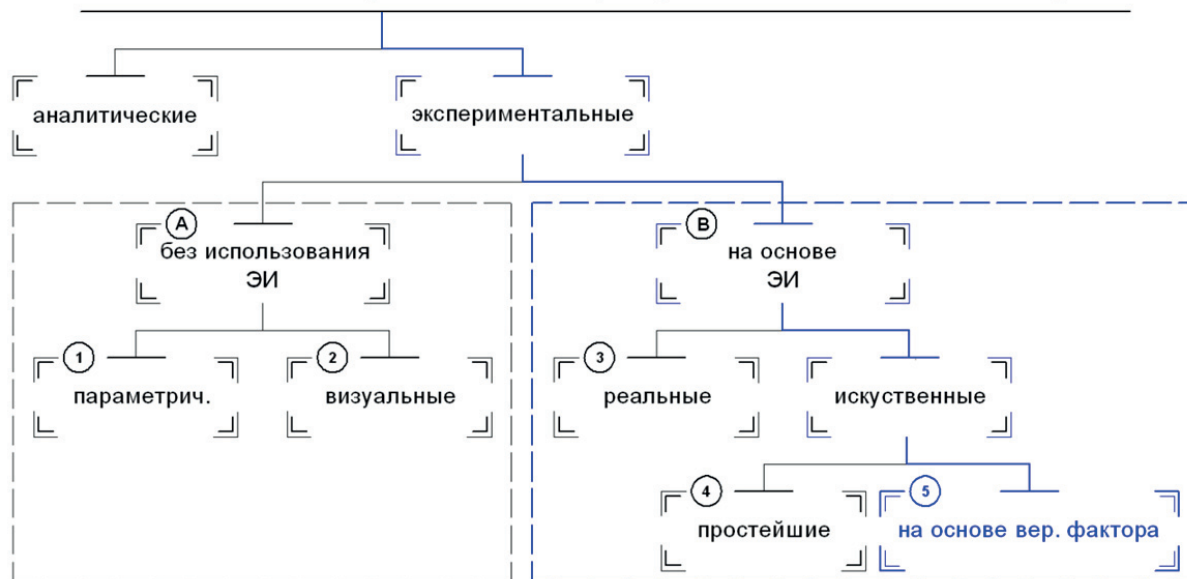


Рис. 1. Классификация методов оценивания реализаций операторов получения РКП

Fig. 1. Classification of the methods to evaluate the performance of edge detection techniques

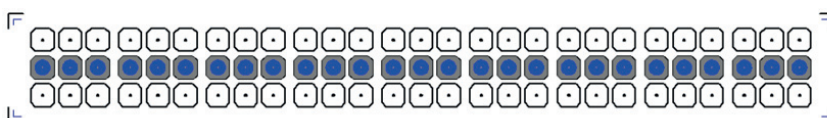
Метрики эффективности РКП

Поля яркости, соответствующие реальным оптическим изображениям, можно описать с помощью двумерных кусочно-постоянных функций. Эти поля, как правило, состоят из областей, в которых яркость почти не изменяется, а сами области разделены между собой резкими границами – контурами. Основной задачей ОП и ЛГ является выделение РКП из имеющегося двумерного изображения. К основным ошибкам, которые вносят операторы в искомый РКП (рис. 2), можно отнести: смазывание контура, общие и локальные смещения, разрывы РКП [1, 20, 24].

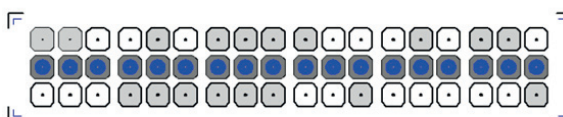
Эффективность ОП и ЛГ на практике можно оценить исходя из следующих предпосылок получения РКП:

- точность нахождения точек РКП;
- однозначность любой границы в РКП (для любой границы объекта должна существовать лишь одна найденная граница в РКП);
- ширина выделяемой границы (должна стремиться к одной точке);
- отсутствие сдвига РКП относительно границ объектов;
- устойчивость ОП и ЛГ к уровню шума;
- скорость получения РКП;

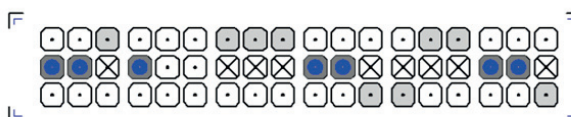
а) идеальная граница



б) смазанная (утолщённая) граница



в) локально смещённая граница



г) разорванная граница

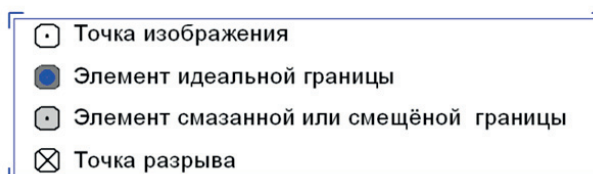
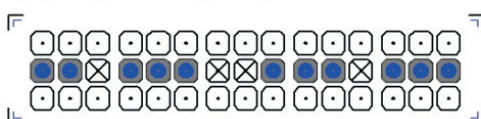


Рис. 2. Основные типы ошибок, вносимых ОП и ЛГ

Fig. 2. Principal types of errors introduced by the EDA (edge detection algorithm)

- необходимый объем памяти для проведения обработки.

Все рассмотренные в литературе метрики эффективности поиска границ РКП изображений можно разделить на шесть классов (рис. 3). К первому классу относятся аналитические метрики, позволяющие наиболее глубоко проникать в физику явлений, но являющиеся наиболее трудоёмкими с точки зрения проведения исследований и требующие для этих целей специалистов высокой квалификации. К основным метрикам этого класса можно отнести метрики, рассмотренные в работах I. Abdou и W. Pratt, E. Lyvers и O. Mitchell, J. Canny [1–3]. Второй класс обобщает метрики эффективности (в дальнейшем растровые метрики), полученные на основе сопоставления точек эталонного изображения с точками апостериорного РКП. Это наиболее глубоко проработанный класс метрик эффективности. К основополагающим работам, описывающим данные метрики, можно отнести работы I. Abdou и W. Pratt, L. Kitchen и A. Rosenfeld, S. Venkatesh и L. Kitchen [1, 4, 10], а также ряд других работ [5, 9, 11, 19]. Третий класс метрик эффективности – геометрические метрики, в которых за основу сравнения качества получаемого РКП был взят ряд геометрических величин, описывающих фрагменты РКП изображения (авторы G. Shaw, M. Shin, D. Goldgof и K. Bowyer [8, 12]).

К четвертому классу метрик эффективности относятся метрики, позволяющие производить сравнение ОП и ЛГ на основе требований функциональной эффективности. Примеры таких метрик приведены в работах Д. Дубинина, А. Кочегурова, В. Лаевского (Geringer), где оценка ОП и ЛГ производилась на основе обобщённого показателя качества. Пятый класс метрик рассмотрен в работах

D. Martina, J. Malika, I. Boaventura, A. Gonzaga и A. Haldera [25–28], в которых приведены методы локализации границ на основе статистического решения задачи бинарной классификации. Для оценки эффективности поиска и локализации границ авторы предлагают ввести комплексный показатель качества [27], позволяющий проводить оценку правильного обнаружения границ, ошибок первого и второго рода локализации границ и на основе метрики Прата оценивать качество получаемой границы. Шестой класс метрик – это субъективные метрики, рассмотренные, например, в работах M. Heath, S. Sarkar, T. Sanocki и K. Bowyer [29]. Данные авторы описывают методику оценки эффективности ОП и ЛГ посредством совокупности визуальных критериев качества на основе субъективных оценок кворума экспертов с последующей детальной статистической обработкой результатов опроса.

Тогда для создания фундаментальных основ проведения оценки эффективности ОП и ЛГ необходимо обобщить опыт объективных подходов (классы метрик со второго по пятый). При этом необходимо понимать, что значительное увеличение количества метрик эффективности не приводит к автоматическому увеличению качества получаемых оценок. Поэтому в работе для получения объективной оценки эффективности выделения РКП предложены следующие пять метрик:

- 1) схожесть РКП с априорно известным векторным описанием положения границ (F);
- 2) оценка ширины контурных линий РКП (W);
- 3) оценка средней длины разрывов РКП (L);
- 4) оценка полной арифметической сложности реализации ОП и ЛГ (A);
- 5) оценка смещения РКП относительно векторного описания границ (S).

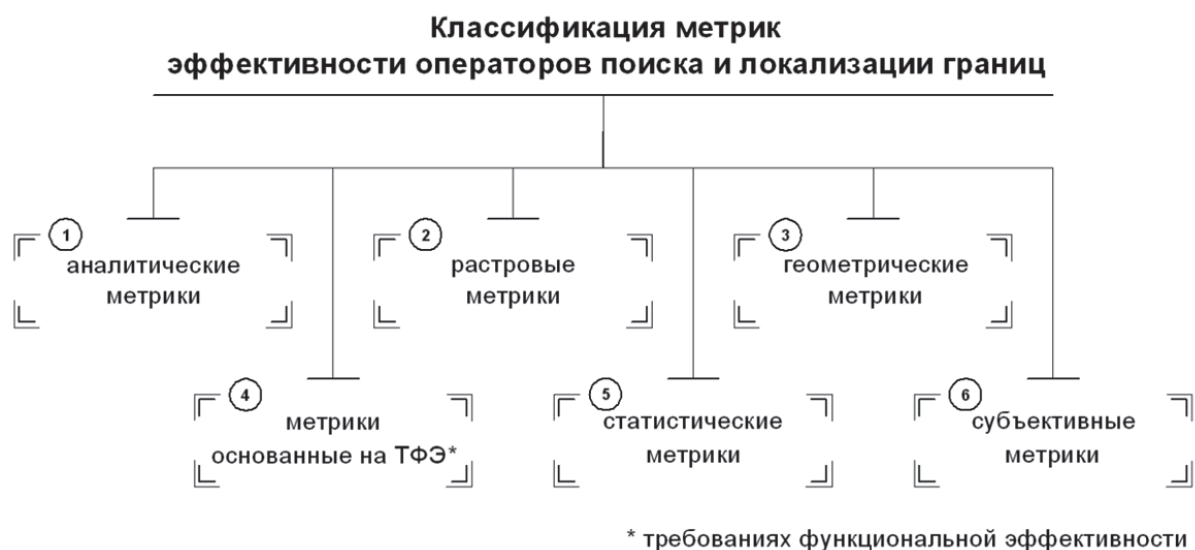


Рис. 3. Классификация метрик эффективности работы операторов поиска и локализации границ

Fig. 3. Classification of efficiency metrics for edge detection algorithms

Теперь, для более детального понимания метрик эффективности выделения РКП, приведем результат пороговой обработки градиентного изображения в виде:

$$b(x, y) = \begin{cases} 1, & g(x, y) \geq T; \\ 0, & g(x, y) < T, \end{cases}$$

где $g(x, y)$ – градиентное изображение; $T = \bar{f}(x, y)$ – адаптивная величина порога; $b(x, y)$ – бинарное изображение РКП.

Как видно из выражения, функция $b(x, y)$ зависит как от входных параметров вектора \vec{P} , так и от величины адаптивного порога $T = \bar{f}(x, y)$. Далее будем учитывать, что зависимость функции $b(x, y)$ от вектора \vec{P} существует, но указывать ее не будем. При этом абсолютно понятно, что для выполнения адресации значений бинарного изображения $b(x, y)$ на основе совокупности параметров оператора оконтуривания нам потребуется изменение параметров вектора $\vec{P} = (G^2, \alpha, \dots, \gamma)$.

Теперь для описания предложенных ранее метрик, примем: $v(j, i)$ – структура данных контурных векторов, где $v_x(j, i)$ – значения координат по оси x , $v_y(j, i)$ – значения координат по оси y для отдельно взятой i -й точки в j -м контурном векторе. Тогда пять данных метрик можно представить в виде.

1. Оценка подобия контурного вектора с РКП

Сопоставляя описания границ, полученных в процессе выделения РКП $b(x, y)$, с априорно известным векторным описанием контуров, величину подобия границ можно найти из соотношения:

$$F = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \frac{\sum_{i=1}^{N_j} b[v_{x,y}(j, i)]}{N_j},$$

где $v_{x,y}(j, i)$ – структура данных описания контуров; j – индекс контурного вектора; i – индекс точки в j -м контурном векторе; N_j – длительность j -го контурного вектора; M – количество контурных векторов.

2. Оценка ширины контурной линии

Величина, характеризующая ширину найденной контурной линии, определяется из выражения:

$$R_{\text{АКФ}}(x_R, y_R) = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \frac{\sum_{i=1}^{N_j} b[v_{x+x_R\Delta x, y+y_R\Delta y}(j, i)]}{N_j},$$

где $R_{\text{АКФ}}$ – функция автокорреляции; Δx и Δy – шаг сдвига соответственно по горизонтали и вертикали; x_R и y_R – величина сдвига.

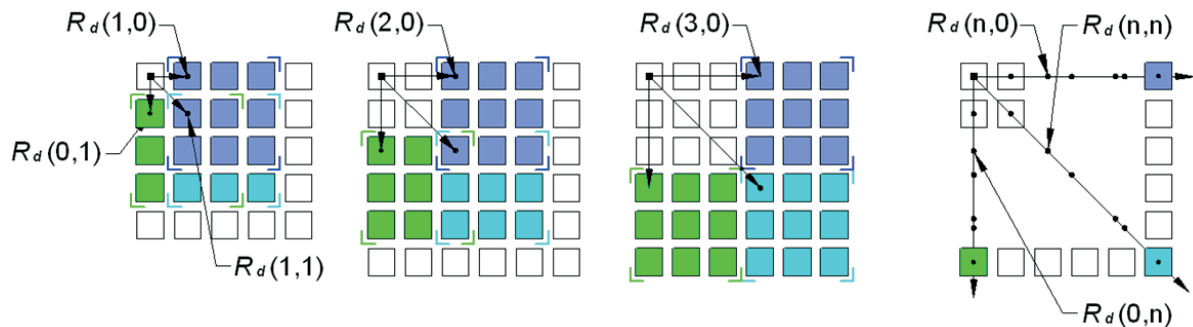


Рис. 4. Процесс вычисления корреляционной функции

Fig. 4. Calculating the autocorrelation function

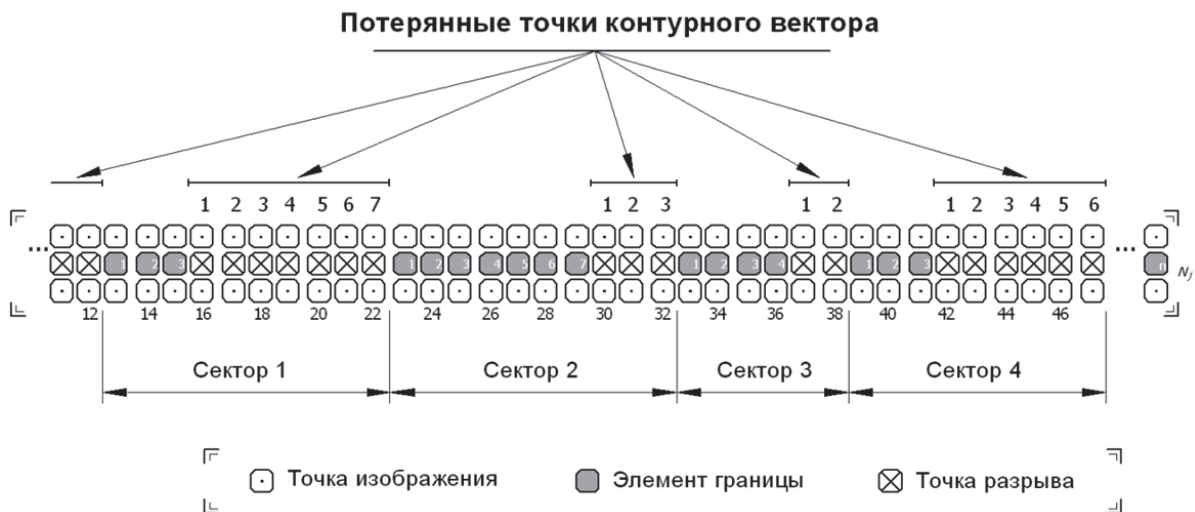


Рис. 5. Последовательность точек в j -м контурном векторе

Fig. 5. Sequence of points in the j -th edge vector

Значения функций корреляции в горизонтальном, вертикальном и диагональных направлениях рассчитываются на основе $R_{\text{АКФ}}$ (рис. 4).

После усреднения автокорреляционной функции получаем значения сдвига на одну, две, три точки.

$$R_{\Sigma}(n) = \frac{R_d(0, n) + R_d(n, n) + R_d(n, 0)}{3},$$

где $n \in N$, $n=1, 2, \dots, J$; J – максимальное значение сдвига.

Полученные кривые являются убывающими функциями положительного аргумента. При достижении корреляционной функцией определённого значения формируется оценка ширины контурной линии. За величину значения W берётся наибольшее целое, при котором выполняется условие $(R_{\Sigma}(W) - 0,65) > 0$.

3. Оценка средней длины разрывов РКП

Важным параметром является средняя длина разрыва РКП L , возникающая из-за воздействия шумов. Под их воздействием разрушается контурное поле (рис. 5), а в некоторых случаях даже появляются ложные границы (рис. 2). В этой связи для оценки связности контура используется выражение:

$$L = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \frac{N_j - \sum_{i=1}^{N_j} b[v_{x,y}(j, i)]}{K_j},$$

где K_j – количество секторов в j -м векторе; N_j – длина j -го контурного вектора.

4. Оценка сложности операторов получения РКП

Выделение РКП требует определенного времени, величина которого существенно зависит от вычислительной сложности реализации ОП и ЛГ. В данной работе оценка полной вычислительной сложности A рассматриваемой реализации ОП и ЛГ находится путем весового суммирования вычислительной сложности отдельных математических операций, выполнение которых необходимо для определения границы. Значение A определяется по формуле:

$$A = a_1 N_{[+]} + a_2 N_{[-]} + a_3 N_{[\times]} + a_4 N_{[/]} + a_5 N_{[\sqrt{ }]} + a_6 N_{[ATAN]} + a_7 N_{[MOD]},$$

где a_1, a_2, \dots, a_7 – весовые коэффициенты сложности; $N_{[+]}$, $N_{[-]}$, $N_{[\times]}$, $N_{[/]}$, $N_{[\sqrt{}]}$, $N_{[ATAN]}$, $N_{[MOD]}$ – количество операций сложения, вычитания, умножения, деления, вычисления функций квадратного корня, арктангенса, определение остатка целочисленного деления соответственно.

Результаты оценки сложности математических операций приведены в таблице. Данные результаты получены на основе проведенного на ЭМВ вычислительного эксперимента, в котором за единицу расчета сложности была принята операция сложения.

Таблица. Оценка вычислительной сложности операций

Table. Estimation of computational cost of operations

Операция/Operation	Оценки сложности/Complexity estimates						
	[+]	[-]	[×]	[/]	[√]	[ATAN]	[MOD]
Весовой коэффициент, a_i Weight coefficient, a_i	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
Значение/Value	1	1	4,2	4,5	12,85	12,84	9,30

Расчёт полной арифметической сложности ОП и ЛГ производился по следующей формуле:

$$K_{\text{ПАС}_i} = \frac{K_{\text{ПАС}_i}}{\max[K_{\text{ПАС}_1}, K_{\text{ПАС}_2}, \dots, K_{\text{ПАС}_U}]},$$

где i – номер реализации оператора; U – количество исследуемых операторов; $K_{\text{ПАС}_i}$ арифметическая сложность ОП и ЛГ.

5. Оценка смещения РКП

Воздействие шума в ряде случаев может привести к горизонтальному или вертикальному смещению получаемого РКП (рис. 2). В связи с этим была введена метрика эффективности ОП и ЛГ, позволяющая оценить сдвиг. Оценка проводится при помощи вычисления автокорреляционной функции $R(x, y)$. Метрика эффективности оценки смещения $R_{\text{Offset}}(x_R, y_R)$ определяется по формуле:

$$R_{\text{Offset}}(x_R, y_R) = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \frac{\sum_{i=1}^{N_j} b[v_{x+x_R \Delta x, y+y_R \Delta y}(j, i)]}{N_j} \rightarrow \underset{x_R, y_R}{MAX}.$$

Опорное значение R'_{Offset} метрики эффективности «сдвига контура» определяется из выражения

$$R'_{\text{Offset}} = \sqrt{B^2 + H^2},$$

где B – величина интервала вычисления функции корреляции в горизонтальном направлении; H – величина интервала вычисления функции корреляции в вертикальном направлении.

Значение B в общем случае будет равно H . Тогда оценку сдвига РКП можно найти как:

$$S = \frac{\sqrt{x_R^2 + y_R^2}}{R'_{\text{Offset}}},$$

где x_R и y_R – сдвиг по горизонтали и вертикали.

Так как S является функцией возрастающей, то чем меньше будет значение смещения РКП, тем будет лучше.

Обобщенный критерий оценки качества

Сравнительная оценка результатов работы ОП и ЛГ, как правило, требует решения уравнения с несколькими метриками эффективности. Для сравнения различных реализаций ОП и ЛГ необходимо свести совокупность выбранных метрик эффективности к обобщенному (результатирующему) показателю качества. Существуют различные методы такого сведения [30–33]. Причём, во многих

работах часто используется метод весового суммирования [10, 20, 34]. Назначение весов метрик является ключевым моментом при формировании обобщенного критерия оценки качества на основе известных метрик эффективности. При этом необходимо понимать, что выбор весов на основе мнений экспертов/специалистов в этой области зачастую вносит известную долю субъективизма. Возможно использование и других подходов при расстановке значений весов. Например, в работе [34] для получения весовых коэффициентов использовалась шкала Фишберна.

При формировании отдельных критериев оценки качества нужно учесть два условия. Во-первых, меньшее значение отдельной метрики эффективности должно соответствовать лучшей системе [30, 35]. Те из метрик, которые не соответствуют этому условию (в данной работе такой метрикой является оценка схожести контурного вектора с РКП), должны быть преобразованы.

Во-вторых, поскольку отдельные метрики имеют разные размерности, следует использовать их относительные значения. Нормирующие значение для каждой метрики выбиралось как максимальное значение из совокупности, получаемой при работе оцениваемых контурных операторов.

Приведенные выше характеристики детектирования с учетом названных условий позволили сформировать следующие метрики:

$$K_1 = \frac{1 - F}{1 - \min(F_1, F_2, \dots, F_U)}, K_2 = \frac{W}{\max(W_1, W_2, \dots, W_U)},$$

$$K_3 = \frac{L}{\max(L_1, L_2, \dots, L_U)}, K_4 = \frac{A}{\max(A_1, A_2, \dots, A_U)},$$

$$K_5 = \frac{S}{\max(S_1, S_2, \dots, S_U)}.$$

Используя функцию весового суммирования, был сформирован обобщенный критерий качества РКП:

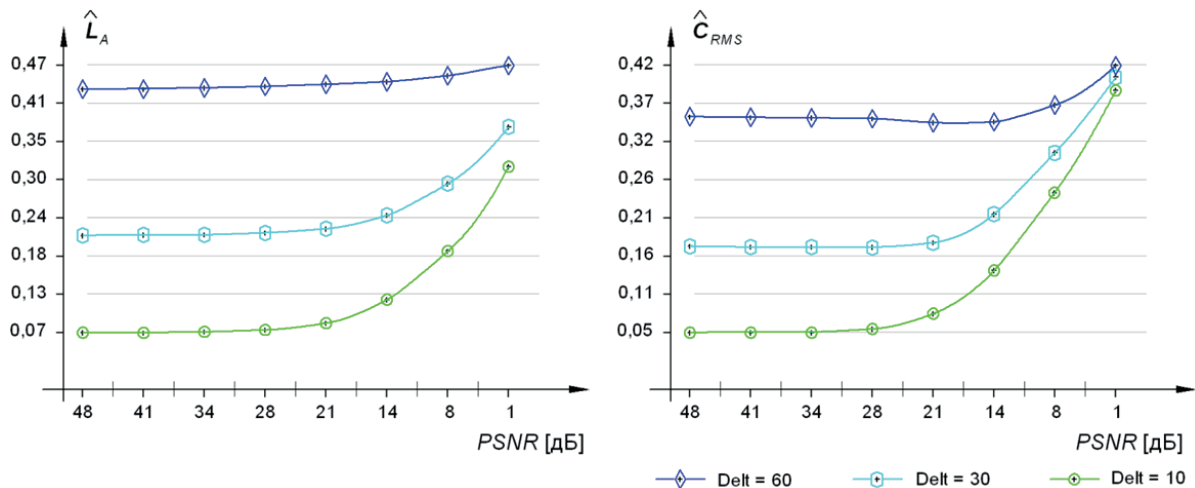


Рис. 6. L_A (оценка средней яркости), C_{RMS} (контрастность) для эталонных изображений

Fig. 6. L_A (estimate of the average brightness), C_{RMS} (contrast) for the reference images

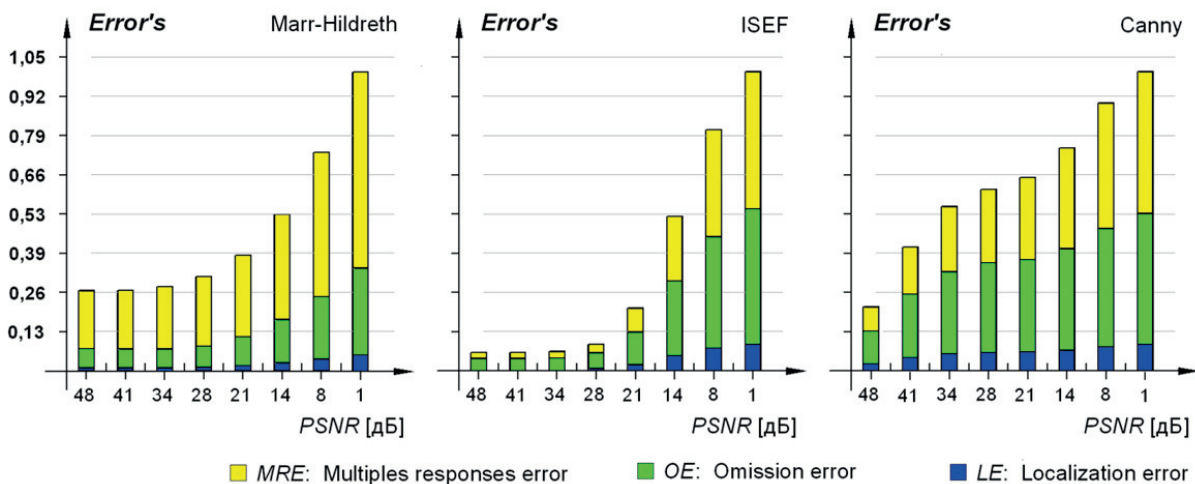


Рис. 7. Весовое сопоставление основных видов ошибок (Delt=60)

Fig. 7. Weight comparison of the main types of errors (Delt=60)

$$FM = \lambda_1 K_1 + \lambda_2 K_2 + \lambda_3 K_3 + \lambda_4 K_4 + \lambda_5 K_5 = \sum_{i=1}^5 \lambda_i K_i, (1)$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5$ – весовые коэффициенты для метрик эффективности, дающие в сумме единицу.

Значения весовых коэффициентов метрик эффективности определялись в зависимости от предметной области применения операторов, используемого программно-аппаратного обеспечения, учёта границ изменения каждой из выбранных метрик, а также конкретных условий реализации ОП и ЛГ. В данной работе использовались следующие значения весовых коэффициентов:

$\{\alpha = 0,4; \beta = 0,05; \gamma = 0,4; \delta = 0,1; \varepsilon = 0,05\}$.

Результаты вычислительного эксперимента

Сравнительный анализ проводился с помощью технологий стохастического компьютерного моделирования в среде программного комплекса «КИМ СП» на примере исследования трех квазиоптимальных алгоритмов оконтуривания («Canny», «Marr» и «ISEF») при различных уровнях шума. Для этого были получены эталонные изображения морфологий «А», «В», «С», «D» и «F» на основе двумерного рекуррентного точечного потока восстановления [21]. Расчёты проводились при различных значениях контрастности монохромных эталонных изображений. В качестве границы контура использовалась модель идеального перепада (Step edge). На рис. 6 приведены полученные ус-

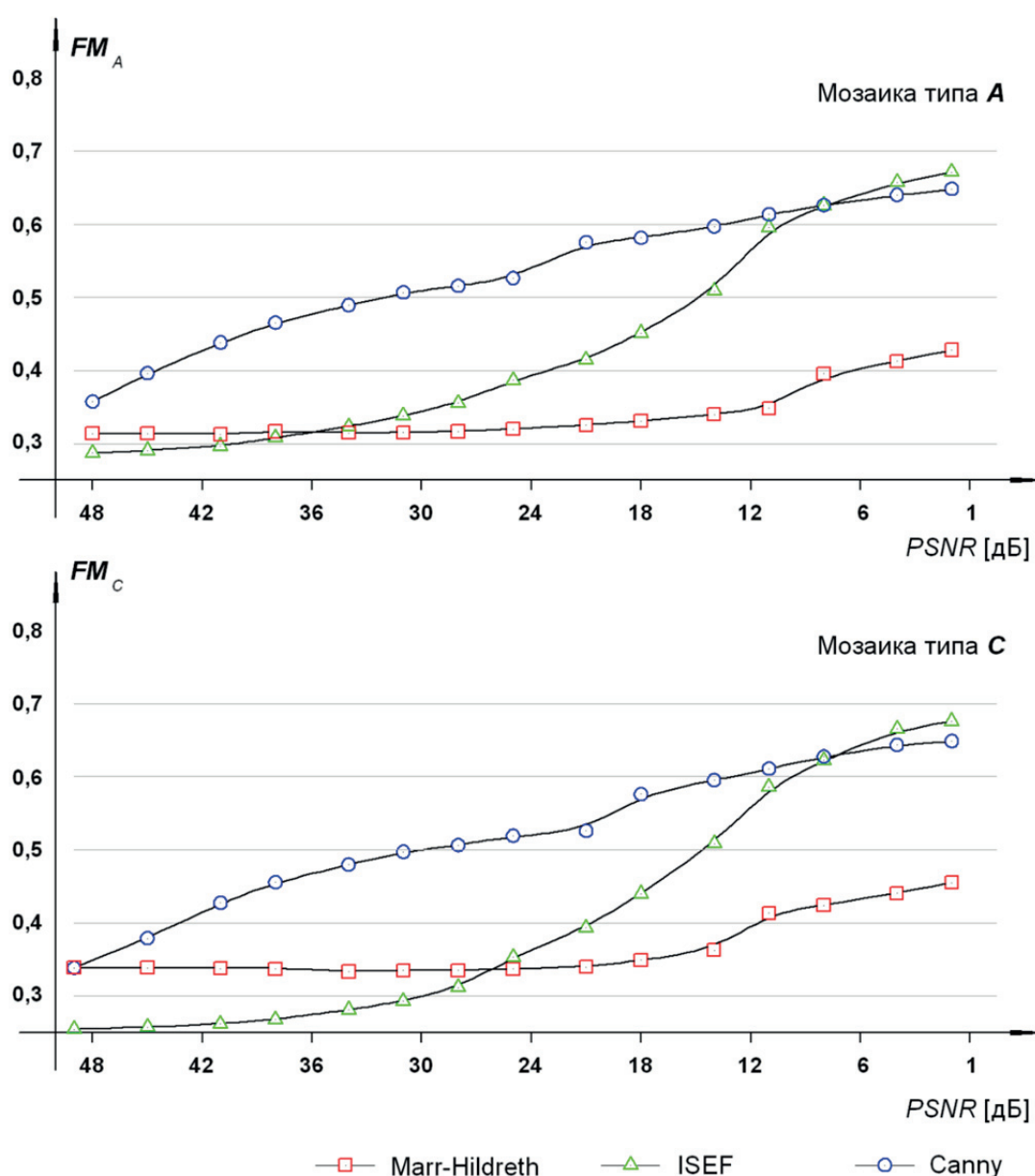


Рис. 8. Зависимость FM от отношения сигнал/шум

Fig. 8. Dependence of FM on the peak signal-to-noise ratio for the reference images of «A» and «C» morphology

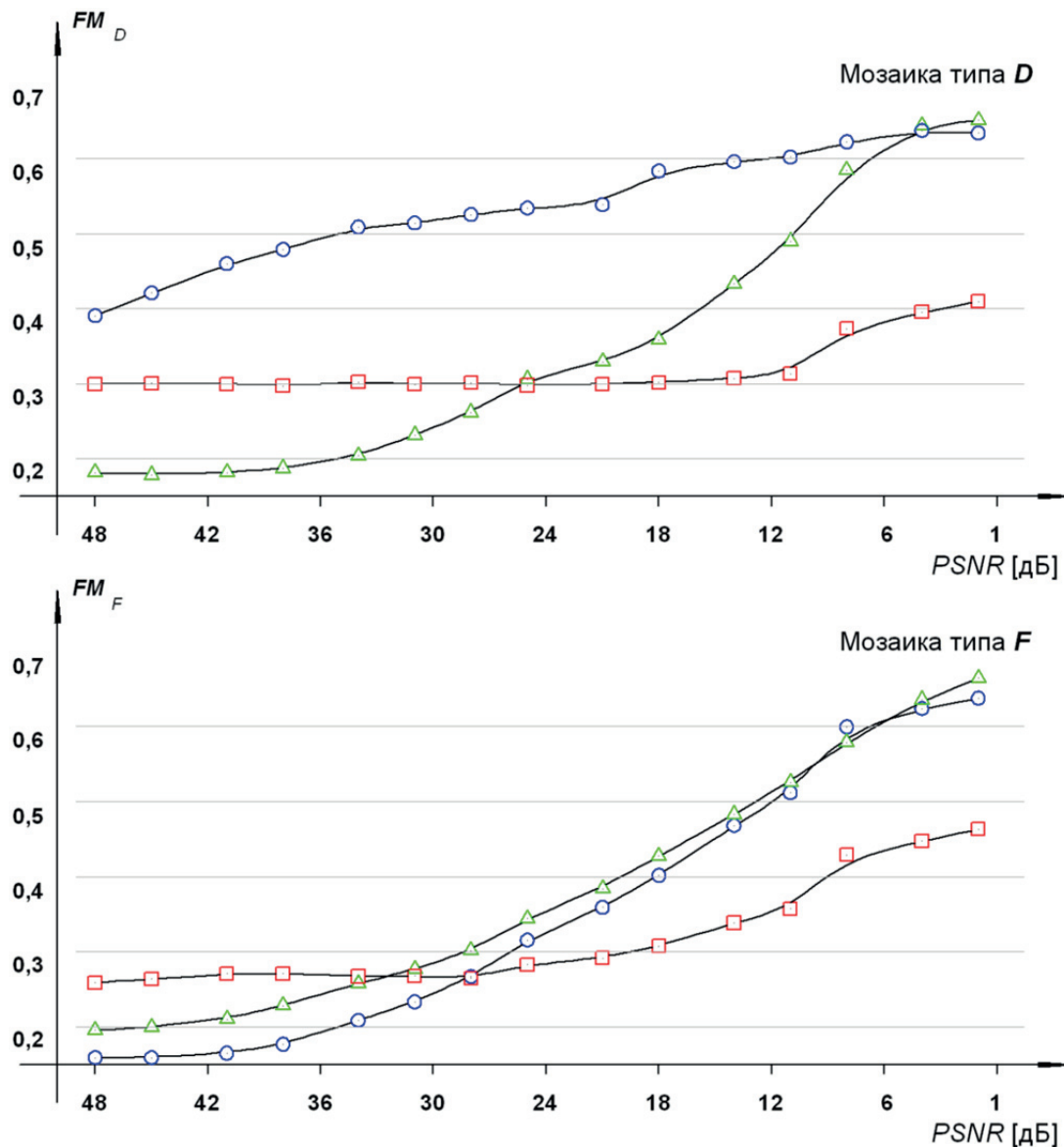


Рис. 9. Зависимость FM от отношения сигнал/шум

Fig. 9. Dependence of FM on the peak signal-to-noise ratio for the reference images of «D» and «F» morphology

реднённые значения яркости (L_A : average luminance) и контрастности (C_{RMS} : root mean square contrast). Значение «Delt» описывало минимальную разницу по яркости между областями-сегментами эталонного изображения. В качестве исходных данных при тестировании и отладке использовались растровые изображения шахматной доски (типа «Ches»). Для наглядного сравнения основных ошибок операторов поиска и локализации границ были построены три зависимости (рис. 7), на которых производилось сопоставление величин, вносимых ошибками MRE , OE и LE для различных операторов поиска и локализации границ.

Далее оценивались полученные значения пяти предлагаемых метрик эффективности и величина обобщенного аддитивного показателя качества (1),

построенного на их основе для различных отношений сигнал/помеха. Некоторые, наиболее важные, результаты вычислительного эксперимента приведены на рис. 8, 9. Из рисунков следует, что различные ОП и ЛГ по-разному восприимчивы к влиянию шума. Наиболее устойчивым оказался детектор Marr, причем для всех типов морфологий. Наименее устойчивым оказался детектор Canny. Исключение для него составил рисунок с морфологией «F», т. е. в случае применения данного детектора диагональные границы изображений (мозаика типа «F») выделяются гораздо лучше, чем горизонтальные и вертикальные (мозаика типа «A»). Так, из рис. 10 следует, что обобщенный показатель качества в первом случае в 1,5–2 раза меньше, чем во втором.

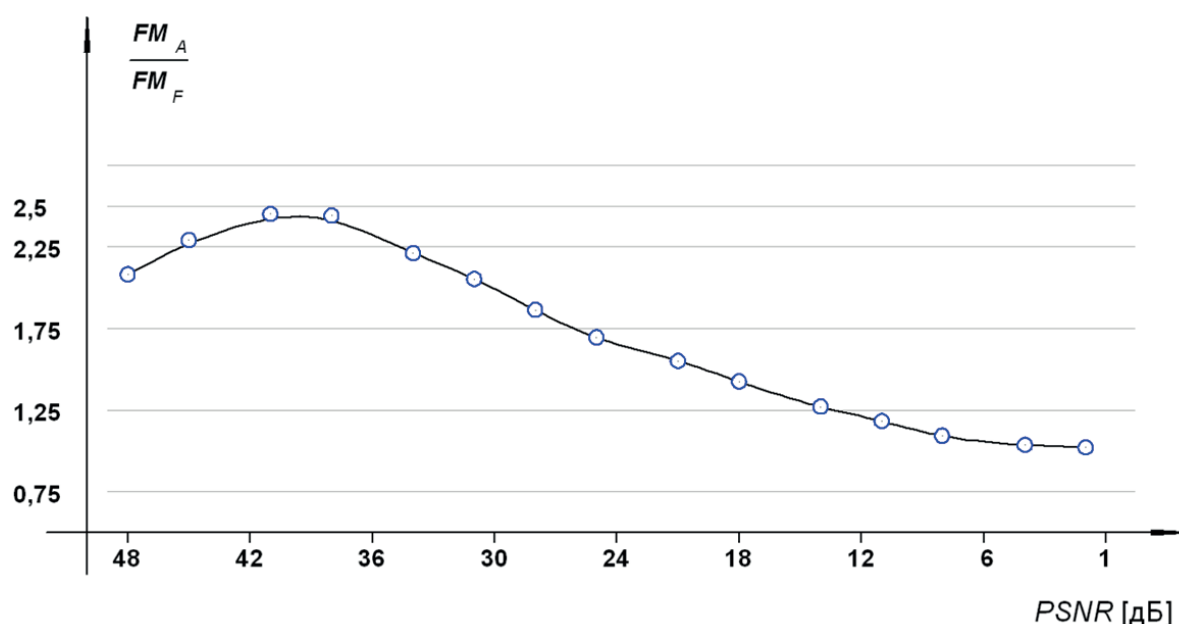


Рис. 10. Зависимость FM_A/FM_F от отношения сигнал/шум

Fig. 10. Dependence of FM_A/FM_F on the peak signal-to-noise ratio

Заключение

Проведенный анализ методов оценивания операторов поиска и локализации границ дал возможность провести классификацию данных методов и метрик эффективности их работы, что позволило в свою очередь сформулировать основные требования к контурным детекторам. Предлагаемый в работе метод оценки качества РКП на основе точечного потока восстановления и обобщенного критерия качества дал возможность получать объективные оценки работы контурных детекторов. Представленный механизм оценки реализован в про-

граммном комплексе «КИМ СП», что позволяет непосредственно производить количественное сравнение между собой ОП и ЛГ, выявлять тенденции поведения операторов и давать объективные рекомендации по использованию операторов в определенных условиях. Полученные результаты имеют важное значение для надежного выделения границ на изображениях пространственно-временных полей, получаемых, например, при зондировании земли из космоса.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 18-07-01007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Abdou I., Pratt W. Quantitative Design and Evaluation of Enhancement/Thresholding Edge Detectors // Proceedings of the IEEE. – 1979. – V. 67. – № 5. – P. 753–763.
- Lyvers E., Mitchell O. Precision Edge Contrast and Orientation Estimation // IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence. – 1988. – V. 10. – № 6. – P. 927–937.
- Canny J. A Computational Approach to Edge Detection // IEEE Trans. Pattern Analysis and Machine Intelligence. – 1986. – V. 8. – № 6. – P. 679–698.
- Kitchen L., Rosenfeld A. Edge Evaluation Using Local Edge Coherence // IEEE Transactions on Systems. – 1981. – V. 11. – № 9. – P. 597–605.
- Cho K., Meer P., Cabrera J. Performance Assessment Through // Bootstrap. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence. – 1997. – V. 19. – № 11. – P. 1185–1198.
- A Robust Visual Method for Assessing the Relative Performance of Edge Detection Algorithms / M. Heath, S. Sarkar, T. Sanocki, K. Bowyer // IEEE Trans. Pattern Analysis and Machine Intelligence. – 1997. – V. 19. – № 12. – P. 1338–1359.
- Fram J., Deutsch E. On the Quantitative Evaluation of Edge Detection Schemes and Their Comparison with Human Performance // IEEE Transactions on Computers. IEEE Computer Society. – 1975. – V. 24. – № 6. – P. 616–628.
- Shaw G. Local and Regional Edge Detectors: Some Comparisons // Computer Graphics and Image Processing. – 1979. – № 9. – P. 135–149.
- Bryant D., Bouldin D. Evaluation of Edge Operators Using Relative and Absolute Grading // In Proc. Pattern Recognition and Image Processing. IEEE Computer Society. – 1979. – P. 138–145.
- Venkatesh S., Kitchen L. Edge Evaluation Using Necessary Components // Computer Vision, Graphics, and Image Processing. – 1992. – V. 54. – № 1. – P. 23–30.
- Salotti M., Bellet F., Garbay C. Evaluation of Edge Detectors: Critics and Proposal // Proceed of the ECCV Workshop on Performance Characteristics of Vision Algorithms. – Cambridge, UK, 1996. – P. 81–97.
- Shin M., Goldgof D., Bowyer K. An Objective Comparison Methodology in Edge Detection Algorithms Using a Structure from Motion Task // Empirical Evaluation Techniques in Computer Vision / Eds. K. Bowyer, P. Phillips. – Los Alamitos: IEEE Computer Society Press, 1998. – P. 190–195.
- Fowlkes C., Martin D., Malik J. The Berkeley Segmentation Dataset and Benchmark. URL: www.cs.berkeley.edu/projects/vision/grouping/segbench/ (дата обращения 18.12.2018).

14. Affine Invariance Study of Edge Detection Algorithms by Means of PICASSO 2 System / I.V. Gribkov, P.P. Koltsov et al. // Proc. 6th WSEAS Int. Conf. on Signal, Speech and Image Processing. – Lisbon, Portugal, 2006. – P. 11–16.
15. Некоторые методы сравнительного исследования детекторов границ / А.В. Захаров, П.П. Кольцов, Н.В. Котович и др. // Труды НИИСИ РАН. – 2012. – Т. 2. – № 1. – С. 4–13.
16. Кольцов П.П. Об одном подходе к оценке качества обработки видеографической информации // Программные продукты и системы. – 2013. – № 4. – С. 2–10.
17. О количественной оценке эффективности алгоритмов анализа изображений / П.П. Кольцов, А.С. Осипов, А.С. Куцаев и др. // Компьютерная оптика. – 2015. – Т. 39. – № 4. – С. 542–556.
18. Dubinin D., Geringer V., Kochegurov A. A Particular Method of Modelling Stochastic Intensity Fields by Isotropic, One-Step Markov Chains // Technisches Messen. – 2012. – № 5. – P. 271–276.
19. An efficient method to evaluate the performance of edge detection techniques by a two-dimensional Semi-Markov model / D.V. Dubinin, V.E. Geringer, A.I. Kochegurov, K. Reif // IEEE Symposium Series on Computational Intelligence – 4 IEEE Symposium on Computational Intelligence in Control and Automation (SSCI – CICA 2014), Proceedings. – Orlando, United States, 2014. – № 7013248. – P. 1–7.
20. Ein stochastischer Algorithmus zur Bildgenerierung durch einen zweidimensionalen Markoff-Erneuerungsprozess / D. Dubinin, V. Geringer, A. Kochegurov, K. Reif // Automatisierungstechnik. – 2014. – V. 62. – № 1. – S. 57–64.
21. Результаты исследования комплексного метода оценки качества оконтуривания на основе двухмерного точечного потока восстановления / В.П. Денисов, Д.В. Дубинин, А.И. Кочегуров, В.Е. Лаевский (Geringer) // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. – 2015. – Т. 16. – № 2. – С. 300–309.
22. Dubinin D., Kochegurov A., Geringer V. The Results of a Complex Analysis of the Modified Pratt-Yaskorskiy Performance Metrics Based on the Two-Dimensional Markov-Renewal-Process // Lecture Notes in Computer Science. – 2016. – V. 9875. – P. 187–196.
23. Ланге М.М., Новиков Н.А. Сегментация изображений с использованием древовидных описаний кластеров в многомерном пространстве признаков // Техническое зрение в системах управления мобильными объектами-2010. Труды научно-технической конференции / под ред. Р. Назирова. – М.: КДУ, 2011. – Вып. 4. – С. 291–303.
24. Nguyen T., Ziou D. Contextual and non-contextual performance evaluation of edge detectors // Pattern Recognition Letters. – 2000. – V. 21. – P. 805–816.
25. Bowyer K., Kranenburg C., Dougherty S. Edge detector evaluation using empirical ROC curves // Computer Vision and Image Understanding. – 2001. – V. 84. – № 1. – P. 77–103.
26. Martin D., Fowlkes C., Malik J. Learning to Detect Natural Image Boundaries Using Local Brightness, Color, and Texture Cues // IEEE Trans. on PAMI. – 2004. – V. 26. – № 5. – P. 530–549.
27. Boaventura I., Gonzaga A. Method to Evaluate the Performance of Edge Detector // SIBGRAPI 2009: XXIInd Brazilian Symposium on Computer Graphics and Image Processing. – Rio de Janeiro, Brazil, 2009. – P. 1–3.
28. Edge detection: a statistical approach / A. Halder, N. Chatterjee, A. Kar et al. // Electronics Computer Technology (ICECT), 2011 3rd International Conference. – Kanyakumari, India, 2011. – V. 2. – P. 306–309.
29. Are Edges Sufficient for Object Recognition / Th. Sanocki, K.W. Bowyer, M.D. Heath, S. Sarkar // Journal of Experimental Psychology: Human Perception and Performance. – 1998. – V. 24. – № 1. – P. 340–349.
30. Zhou Z., Farhat F., Wang J.Z. Detecting Dominant Vanishing Points in Natural Scenes with Application to Composition-Sensitive Image Retrieval // IEEE Transactions on Multimedia. – 2017. – V. 19. – № 12. – P. 2651–2665.
31. Некоторые фундаментальные вопросы эмпирического оценивания систем компьютерного зрения / П.П. Кольцов, А.С. Осипов, Р.М. Сотнезов и др. // Машинное обучение и анализ данных. – 2018. – Т. 4. – № 1. – С. 52–68.
32. Осипов А.С. Об использовании элементов нечёткой логики в оценке алгоритмов идентификации лиц // Труды НИИСИ РАН. – 2016. – Т. 6. – № 2. – С. 62–69.
33. Осипов А.С. Нечёткие меры и их использование в оценке алгоритмов компьютерного зрения // Труды НИИСИ РАН. – 2017. – Т. 7. – № 1. – С. 46–57.
34. Debnath S., Changder S. An Amalgam Approach to Detect Edges Using Ultrametric Contour Map in Natural Scene Images // 9th International Conference on Advanced Computing, ICoAC 2017. – Chennai, India, 2018. – № 8441200. – P. 81–86.
35. Мурашов Д.М. Применение теоретико-информационного подхода для сегментации изображений // Машинное обучение и анализ данных. – 2016. – Т. 2. – № 2. – С. 231–243.

Поступила 21.01.2019 г.

Информация об авторах

Кочегуров А.И., кандидат технических наук, доцент отделения информационных технологий Инженерной школы информационных технологий и робототехники Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Дубинин Д.В., кандидат технических наук, доцент кафедры радиоэлектроники и защиты информации Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники.

Виктор Герингер, кандидат наук, заведующий лабораторией автомобильной электроники Баден-Вюртембергского объединенного государственного университета.

Конрад Рейф, доктор философии, профессор Баден-Вюртембергского объединенного государственного университета.

UDC 004.021;004.932;519.673+519.24+621.391

ESTIMATION OF THE EFFICIENCY OF CONTOUR DETECTORS ON THE BASIS OF A POINT RECOVERY FLOW

Alexander I. Kochegurov¹,

kaicc@tpu.ru

Dmitriy V. Dubinin²,

dmitrii.v.dubinin@tusur.ru

Viktor Geringer³,

geringer@dhbw-ravensburg.de

Konrad Reif³,

reif@dhbw-ravensburg.de

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

² Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
40, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

³ Baden-Wuerttemberg Cooperative State University,
Friedrichshafen, 2Fallenbrunnen, Friedrichshafen, 88045, Germany.

Relevance. Currently, much attention is paid to development of efficient systems designed for processing, storing and transmitting large streams of information obtained in the form of images of space-time fields in such areas of human activity as cosmonautics, geology and geophysics, cartography, navigation, defectoscopy and many others. In most of these systems, when implementing detection algorithms, real images are used as reference images. For example, this is typical for isolation and tracing of the boundaries of reflected waves in images of seismic fields obtained by searching for oil and gas fields. Representation of reference images in the form of real images allows you to adjust the algorithm to a specific subject area, but complicates the assessment of the quality of the algorithm used and the conduct of its objective comparison with other algorithms that implement similar procedures.

The aim of the research is to investigate the effectiveness of selection of the contour pattern of images by different detection algorithms based on a generalized complex criterion proposed by the authors of this work. This will allow us to approach objectively to selection of the best detection algorithm and the optimal values of its parameters for any subject area.

Methods and means of research. When conducting experiments, the methods of stochastic modeling of space-time signals and fields were used. The computational experiment itself was conducted in the environment of the «KIM SP» software complex.

Results. The authors have carried out the analysis of methods for evaluating search operators and localization of boundaries and summarized the main types of errors. On the basis of the proposed classification of metrics for the efficiency of contour detectors, a generalized comprehensive criterion for assessing the quality of selection of contour patterns in images is considered, the possible components of a generalized quality indicator and formal approaches to the choice of weighting coefficients of metrics are shown. The paper introduces the example of implementation of a generalized quality indicator, including five metrics; its effectiveness is investigated for three quasi-optimal contouring algorithms («Canny», «Marr» and «ISEF») at various noise levels. The conducted research allowed drawing the conclusions on the objectivity of the obtained results and giving recommendations on the use of contouring algorithms.

Key words:

Contour detectors, operators of search and localization of boundaries, space-time signals and fields, stochastic modeling, reference images, performance metrics, two-dimensional point-like recovery flow.

The work was funded by the Russian Foundation for Basic Research Grants under grant no. 18-07-01007.

REFERENCES

1. Abdou I., Pratt W. Quantitative Design and Evaluation of Enhancement/Thresholding Edge Detectors. *Proceedings of the IEEE*, 1979, vol. 67, no. 5, pp. 753–763.
2. Lyvers E., Mitchell O. Precision Edge Contrast and Orientation Estimation. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 1988, vol. 10, no. 6, pp. 927–937.
3. Canny J. A Computational Approach to Edge Detection. *IEEE Trans. Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 1986, vol. 8, no. 6, pp. 679–698.
4. Kitchen L., Rosenfeld A. Edge Evaluation Using Local Edge Coherence. *IEEE Transactions on Systems*, 1981, vol. 11, no. 9, pp. 597–605.
5. Cho K., Meer P., Cabrera J. Performance Assessment Through. *Bootstrap. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 1997, vol. 19, no. 11, pp. 1185–1198.
6. Heath M., Sarkar S., Sanocki T., Bowyer K. A Robust Visual Method for Assessing the Relative Performance of Edge Detection Algorithms. *IEEE Trans. Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 1997, vol. 19, no. 12, pp. 1338–1359.
7. Fram J., Deutsch E. On the Quantitative Evaluation of Edge Detection Schemes and Their Comparison with Human Performance. *IEEE Transactions on Computers. IEEE Computer Society*, 1975, vol. 24, no. 6, pp. 616–628.
8. Shaw G. Local and Regional Edge Detectors: Some Comparisons. *Computer Graphics and Image Processing*, 1979, no. 9, pp. 135–149.

9. Bryant D., Bouldin D. Evaluation of Edge Operators Using Relative and Absolute Grading. *Pattern Recognition and Image Processing. IEEE Computer Society*, 1979. pp. 138–145.
10. Venkatesh S., Kitchen L. Edge Evaluation Using Necessary Components. *Computer Vision, Graphics, and Image Processing*, 1992, vol. 54, no. 1, pp. 23–30.
11. Salotti M., Bellet F., Garbay C. Evaluation of Edge Detectors: Critics and Proposal. *Proceed of the ECCV Workshop on Performance Characteristics of Vision Algorithms*. Cambridge, UK, 1996. pp. 81–97.
12. Shin M., Goldof D., Bowyer K. An Objective Comparison Methodology in Edge Detection Algorithms Using a Structure from Motion Task. *Empirical Evaluation Techniques in Computer Vision*. Eds. K. Bowye, P. Phillips. Los Alamitos, IEEE Computer Society Press, 1998. pp. 190–195.
13. Fowlkes C., Martin D., Malik J. *The Berkeley Segmentation Dataset and Benchmark*. Available at: www.cs.berkeley.edu/projects/vision/grouping/segbench/ (accessed 18 December 2018).
14. Gribkov I.V., Koltsov P.P. Affine Invariance Study of Edge Detection Algorithms by Means of PICASSO 2 System. *Proc. 6th WSEAS Int. Conf. on Signal, Speech and Image Processing*. Lisbon, Portugal, 2006. pp. 11–16.
15. Koltsov P.P., Kotovich N.V., Zakharov A.V. Nekotorye metody sravnitel'nogo issledovaniya detektorov granits [Some methods for comparative studies of border detectors]. *Trudy NIISI RAN*, 2012, vol. 2, no. 1, pp. 4–13.
16. Koltsov P.P. Ob odnom podkhode k otsenke kachestva obrabotki videograficheskoy informatsii [On one approach to assessing the quality of processing video information]. *Programmnye prpduktuy i sistemy*, 2013, no. 4, pp. 2–10.
17. Koltsov P.P., Osipov A.S., Kutsaev A.S. On the quantitative performance evaluation of image analysis algorithms. *Computer Optics*, 2015, vol. 39, no. 4, pp. 542–556. In Rus.
18. Dubinin D., Geringer V., Kochegurov A. A Particular Method of Modelling Stochastic Intensity Fields by Isotropic, One-Step Markov Chains. *Technisches Messen*, 2012, no. 5, pp. 271–276.
19. Dubinin D.V., Geringer V.E., Kochegurov A.I., Reyf K. An efficient method to evaluate the performance of edge detection techniques by a two-dimensional Semi-Markov model. *IEEE Symposium Series on Computational Intelligence – 4 IEEE Symposium on Computational Intelligence in Control and Automation (SSCI – CICA 2014)*, *Proceedings*. Orlando, United States, 2014. No. 7013248, pp. 1–7.
20. Dubinin D., Geringer V., Kochegurov A., Reif K. Ein stochastischer Algorithmus zur Bildgenerierung durch einen zweidimensionalen Markoff-Erneuerungsprozess [A stochastic algorithm for generating images by two-dimensional Semi-Markov Model]. *Automatisierungstechnik*, 2014, vol. 62, no. 1, pp. 57–64. In Ger.
21. Denisov V.P., Dubinin D.V., Kochegurov A.I., Geringer V.E. Rezultaty issledovaniya kompleksnogo metoda otsenki kachestva okonturivaniya na osnove dvukhmernogo tochechnogo potoka vosstanovleniya [The results of the study of an integrated method for assessing the quality of contouring based on a two-dimensional point-like reconstruction flow]. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo aerokosmicheskogo universiteta im. Akademika M.F. Reshetneva*, 2015, vol. 16, no. 2, pp. 300–309.
22. Dubinin D., Kochegurov A., Geringer V. The Results of a Complex Analysis of the Modified Pratt-Yaskorskiy Performance Metrics Based on the Two-Dimensional Markov-Renewal-Process. *Lecture Notes in Computer Science*, 2016, vol. 9875, pp. 187–196.
23. Lange M.M., Novikov N.A. Segmentatsiya izobrazheniya s ispolzovaniem drevovidnykh opisaniy klasterov v mnogomernom prostranstve priznakov [Image segmentation using tree-like cluster descriptions in the multidimensional feature space]. *Tekhnicheskoe zrenie v sistemakh upravleniya mobilnymi obektami–2010. Trudy naucho-tekhnicheskoy konferentsii*. [Technical view in control systems of mobile objects–2010. Proc. of scientific conference]. Ed. by R. Nazirov. Moscow, KDU Publ., 2011, vol. 4, pp. 291–303.
24. Nguyen T., Ziou D. Contextual and non-contextual performance evaluation of edge detectors. *Pattern Recognition Letters*, 2000, vol. 21, pp. 805–816.
25. Bowyer K., Kranenburg C., Dougherty S. Edge detector evaluation using empirical ROC curves. *Computer Vision and Image Understanding*, 2001, vol. 84, no. 1, pp. 77–103.
26. Martin D., Fowlkes C., Malik J. Learning to Detect Natural Image Boundaries Using Local Brightness, Color, and Texture Cues. *IEEE Trans. on PAMI*, 2004, vol. 26, no. 5, pp. 530–549.
27. Boaventura I., Gonzaga A. Method to Evaluate the Performance of Edge Detector. *SIBGRAPI 2009: XXIInd Brazilian Symposium on Computer Graphics and Image Processing*. Rio de Janeiro, Brazil, 2009. pp. 1–3.
28. Halder A., Chatterjee N., Kar A. Edge detection: a statistical approach. *Electronics Computer Technology (ICECT), 2011 3rd International Conference*. Kanyakumari, India, 2011. Vol. 2, pp. 306–309.
29. Sanocki Th., Bowyer K.W., Heath M.D., Sarkar S. Are Edges Sufficient for Object Recognition. *Journal of Experimental Psychology: Human Perception and Performance*, 1998, vol. 24, no. 1, pp. 340–349.
30. Zhou Z., Farhat F., Wang J.Z. Detecting Dominant Vanishing Points in Natural Scenes with Application to Composition-Sensitive Image Retrieval. *IEEE Transactions on Multimedia*, 2017, vol. 19, no. 12, pp. 2651–2665.
31. Koltsov P.P., Osipov A.S., Sotnezov R.M. Some fundamental issues of empirical evaluation for computer vision systems. *Machine Learning and Data Analysis*, 2018, vol. 4, no. 1, pp. 52–68. In Rus.
32. Osipov A.S. Ob ispolzovanii elementov nechetkoy logiki v otsenke algoritmov identifikatsii [On the use of fuzzy logic in evaluation of the face detection algorithms]. *Trudy NIISI RAN*, 2016, vol. 6, no. 2, pp. 62–69.
33. Osipov A.S. Nechetkie mery i ikh ispolzovanie v otsenke algoritmov kompyuternogo zreniya [On the use of fuzzy similarity measures in evaluation of the computer vision algorithms]. *Trudy NIISI RAN*, 2017, vol. 7, no. 1, pp. 46–57.
34. Debnath S., Changder S. An Amalgam Approach to Detect Edges Using Ultrametric Contour Map in Natural Scene Images. *9th International Conference on Advanced Computing, ICoAC 2017*. Chennai, India, 2018. No. 8441200, pp. 81–86.
35. Murashov D.M. Application of information-theoretical approach for image segmentation. *Machine Learning and Data Analysis*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 231–243.

Received: 21.01.2019.

Information about the authors

Alexander I. Kochegurov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Dmitriy V. Dubinin, Cand. Sc., associate professor, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics.

Viktor Geringer, Cand. Sc., Head of the Automotive Electronics Laboratory, Baden-Wuerttemberg Cooperative State University.

Konrad Reif, PhD., professor, Baden-Wuerttemberg Cooperative State University.

УДК 621.175

О ВЛИЯНИИ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ ВОДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОХЛАЖДЕНИЯ В ГРАДИРНЯХ

Шевелев Сергей Анатольевич¹,
wevelev@tpu.ru

Зяблова Наталия Николаевна¹,
zyablova@tpu.ru

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

Представлены результаты теоретического исследования охлаждения капель воды при их движении в потоке холодного воздуха в условиях, характерных для башенных градирен большой производительности, и результаты численного анализа распределений температуры по радиусу капель. Вследствие больших перепадов температур и значительных скоростей движения в рассматриваемой системе распределение температур внутри капель принято изменяющимся по радиусу. Учтено повышение влажности воздуха в пристеночной области за счет испарения воды. Полученная система нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных решена методом конечных разностей с использованием неявной четырехточечной разностной схемы. Решение задачи с подвижной границей проведено методом ловли фронта в узел пространственной сетки. Для решения нелинейных уравнений применялся метод итераций. Цель работы – численная оценка вклада процессов конвективного и испарительного охлаждения в формирование температурного поля капли воды в условиях, типичных для современных градирен. Анализ проведен для двух характерных значений температуры окружающего воздуха, соответствующих летнему и зимнему периодам года. Выполнен анализ влияния охлаждения капель за счет испарения воды и теплопроводности. Получены распределения температуры по радиусу для различных значений характерных размеров капель. Показано, что изменение радиуса для всего диапазона характерных размеров капель за время их полета составляет менее 0,73 % и не оказывает значительного влияния на величину охлаждения воды в градирне. Установлено, что поглощение теплоты испарением играет важную роль в формировании распределения температур в каплях оборотной воды на выходе из градирен. Показано, что при отрицательных температурах наружного воздуха чрезмерное дробление капель является нецелесообразным.

Ключевые слова:

Оборотная вода, тепломассоперенос, градирня, испарение воды, конвекция.

Введение

Оборотная вода, используемая во многих технологических процессах различных отраслей промышленности (химическая [1, 2], нефтехимическая [3], энергетика [4–6]), как правило, охлаждается в градирнях при движении капель через поток воздуха, температура которого существенно меньше (на 30–60 °С) температуры воды. Такие системы охлаждения достаточно часто называются испарительными [2, 3], но пока нет конкретных данных о том, какой вклад в процесс снижения температуры капель воды вносит конвекция, а какой испарение. Выполнить экспериментальные оценки интенсивности каждого из этих двух процессов невозможно, потому что нельзя в практически значимых условиях теплообмена капель воды с потоком относительно холодного воздуха разделить охлаждение в процессе конвективного теплоотвода и за счет испарения воды. Решение такой задачи возможно только при математическом моделировании процессов тепло- и массопереноса при движении капель нагретой относительно внешней среды воды через встречный поток холодного воздуха.

Цель работы – численная оценка вклада процессов конвективного и испарительного охлаждения в формирование температурного поля капли воды в условиях, типичных для современных градирен.

Постановка задачи и метод решения

При решении многих задач, в которых необходим анализ температуры капель жидкостей (в том числе и воды), принимается допущение [7, 8] об однородности поля температур капли в любых условиях ее нагрева или охлаждения. Но охлаждение капель воды в градирнях происходит, как правило, при интенсивном отводе теплоты от капель (достаточно большие перепады температур в системе «капля воды – воздух» и скорости движения воздуха). Поэтому, учитывая низкую теплопроводность воды при умеренных температурах (менее 60 °С), можно предположить, что в типичных условиях работы градирен возможно возникновение больших градиентов температуры в приповерхностных слоях капель воды. Следовательно, для адекватного описания температурного распределения в каплях (скорее всего, существенно нестационарного) необходимо решение дифференциального уравнения теплопроводности в частных производных. При изучении влияния процессов фазовых превращений при постановке задачи необходимо учитывать, как показывает анализ литературы по проблеме испарения капель [9, 10], два фактора, наиболее существенно влияющих на скорость этого процесса: температуру поверхности испарения и парциальное давление паров вблизи этой поверхности.

По результатам экспериментальных исследований [11, 12] сделан вывод, что при движении в по-

токе газов (независимо от их температуры) капли всех жидкостей непрерывно деформируются. Решение задачи трансформации капли в полете под действием сил тяжести представляет собой самостоятельную сложную проблему. Кроме того, решение задачи для тел неправильной формы также очень сложно. Поэтому при постановке задачи принято допущение, что капля воды сохраняет в полете форму сферы. Можно отметить, что при решении задачи тепломассопереноса в каплях, как правило, предполагается, что последние имеют форму сферы.

Физическая постановка задачи

Рассматривалась капля воды, движущаяся во встречном потоке холодного воздуха. Проанализированы два варианта постановки задачи.

В первом варианте предполагалось, что испарение не оказывает заметного влияния на распределение температур внутри капли, а ее охлаждение происходит только за счет конвективного теплообмена. Так как парообразование на поверхности капли в рассматриваемой постановке не учитывалось, то теплофизические характеристики окружающего каплю воздуха сохранялись неизменными.

Во втором варианте постановки задачи принято, что охлаждение происходит при непосредственном контакте нагретой капли воды с потоком относительно холодного воздуха. При этом отвод теплоты от капли происходит за счет конвективного теплообмена и поглощения теплоты парообразования. В результате испарения образуется водяной пар, который вдувается в малую область вблизи стенки капли, где смешивается с воздухом. Это приводит к повышению влажности воздуха в пристеночной области. Движение капли происходит в образовавшейся парогазовой среде.

Теплообмен излучением в условиях градиент мал и не учитывался ни в одной из рассмотренных постановок.

Математическая постановка задачи

Схема области решения для первого варианта постановки задачи представлена на рис. 1.

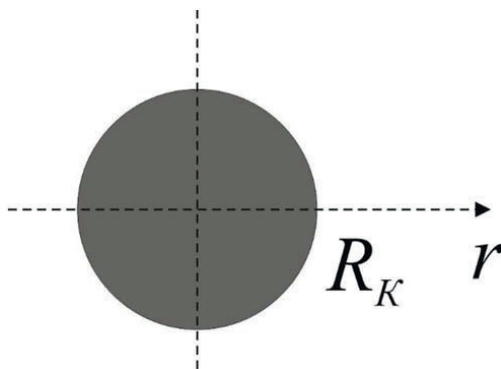


Рис. 1. Схема области решения для первого варианта постановки задачи

Fig. 1. Scheme of solution region for the first variant of the problem statement

Распределение температуры в капле описывается уравнением теплопроводности:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right), 0 < r < R_K, \quad (1)$$

где ρ – плотность; c – теплоемкость; T – температура воды; r – радиальная координата; R_K – радиус капли; t – текущее время.

Уравнение (1) решалось при следующих начальных и граничных условиях:

$$t = 0: T = T_0, 0 \leq r \leq R_K,$$

$$r = 0: \frac{\partial T}{\partial r} = 0,$$

$$r = R_K: -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha (T_{oc} - T_w).$$

Здесь T_0 – начальная температура капли; α – коэффициент теплоотдачи; T_{oc} – температура окружающего воздуха; T_w – температура поверхности капли.

Область решения для второго варианта постановки задачи представлена на рис. 2.

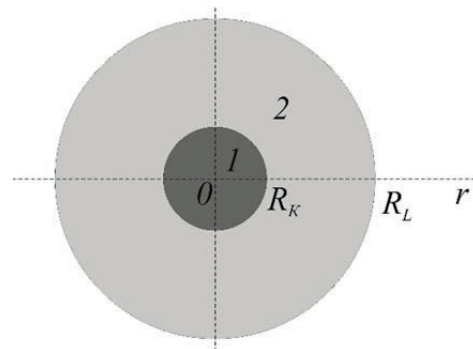


Рис. 2. Схема области решения для второго варианта постановки задачи

Fig. 2. Scheme of solution region for the second variant of the problem statement

Процесс тепломассопереноса для рассматриваемой постановки задачи описывается следующей системой дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right), 0 < r < R_K, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_{II}}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_{II}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{II}}{\partial r} \right), R_K < r < R_L. \quad (3)$$

Здесь C_{II} , D – концентрация и коэффициент диффузии водяных паров соответственно. Остальные обозначения идентичны первому варианту постановки задачи.

Уравнения (2), (3) решались при следующих начальных и граничных условиях:

$$t = 0: R_K = R_0,$$

$$t = 0: T = T_0, 0 \leq r \leq R_K,$$

$$t = 0: C_{II} = \tilde{N}_0, R_K \leq r \leq R_L,$$

$$r = 0: \frac{\partial T}{\partial r} = 0,$$

$$r = R_K: -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha(T_{oc} - T_w) + QW,$$

$$r = R_K: -D \frac{\partial C_{II}}{\partial r} = \frac{W}{\rho},$$

$$r = R_L: \frac{\partial C_{II}}{\partial r} = 0.$$

Здесь R_0 – радиус капли в начальный момент времени; R_L – радиус расчетной области; T_w – температура поверхности капли; Q – теплота фазового перехода; W – массовая скорость испарения воды, которая определялась по выражению [13]:

$$W = \frac{A(P_s - P)}{\sqrt{2\pi RT_w / M}}, \quad (4)$$

где A – коэффициент аккомодации; P_s – давление насыщенных паров воды; P – парциальное давление паров вблизи границы испарения; M – молекулярная масса воды; T_w – температура поверхности. Вследствие относительно малых скоростей вдува водяных паров коэффициент аккомодации принят по данным [14].

Уравнение (1) и система уравнений (2), (3) с соответствующими начальными и граничными условиями решались методом конечных разностей с использованием четырехточечной неявной разностной схемы. Для решения нелинейных уравнений применялся метод итераций. Алгоритм решения задачи аналогичен использовавшемуся ранее при решении существенно нелинейных задач с комплексом термохимических превращений и несколькими подвижными границами [15]. Решение разностных аналогов дифференциальных уравнений и граничных условий проведено методом прогонки.

Результаты и обсуждение

Численное моделирование проведено при достаточно типичных значениях исходных данных: $R_L = 0,1$ м; $T_0 = 323$ К, $D = 2,6 \cdot 10^{-5}$ м²/с, $C_0 = 0,01$. Было проанализировано два характерных значения температуры окружающего воздуха: 293 и 263 К, соответствующих летнему и зимнему периодам года.

Так как решение нелинейной задачи с подвижной границей требует значительных вычислительных и временных ресурсов, то на первом этапе была проведена оценка влияния изменения радиуса капли при испарении на степень ее охлаждения. Для этого задача (2), (3) была решена с использованием двух подходов. В первом из них было учтено изменение радиуса капли во времени, обусловленное отводом водяных паров, образовавшихся на фронте испарения, в окружающую парогазовую смесь. При этом решение задачи с подвижной границей проводилось методом ловли фронта в узел пространственной сетки [16, 17]. Во втором подходе изменение размера капли вследствие испарения не учитывалось.

На рис. 3 представлены зависимости относительного уменьшения радиуса капель вследствие их испарения с течением времени для различных начальных характерных размеров при $T_{oc} = 293$ и 263 К.

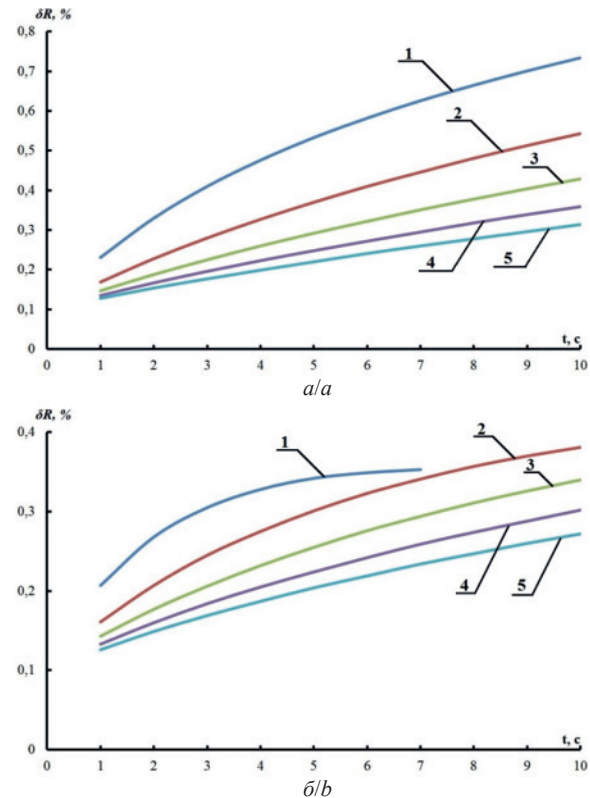


Рис. 3. Зависимость относительного уменьшения радиуса капли от времени при различных начальных размерах (a – $T_{oc} = 293$ К, b – $T_{oc} = 263$ К); R_0 (мм): 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5

Fig. 3. Time dependence of the relative decrease in the droplet radius for different initial sizes (a – $T_{oc} = 293$ K, b – $T_{oc} = 263$ K); R_0 (mm): 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5

По результатам анализа зависимостей, представленных на рис. 3, можно сделать вывод о незначительном изменении размера капель за характерное время их полета при охлаждении воды в градирнях. При этом максимальное относительное изменение радиуса соответствует летнему периоду (рис. 3, a) и через десять секунд полета составляет для капель, начальный радиус которых равен 1 мм, 0,73 %, а для капель с $R_0 = 5$ мм – 0,31 %. На основании анализа зависимостей, представленных на рис. 3, b , можно отметить, что в зимний период для капли радиусом 1 мм через семь секунд полета испарение прекращается. Это обусловлено уменьшением давления насыщения ниже парциального давления водяных паров в пристеночной области. Это в свою очередь приводит к конденсации водяных паров на поверхности капли и росту ее температуры. Таким образом, можно сделать вывод о нецелесообразности чрезмерного дробления капель при отрицательных температурах наружного воздуха.

Также проведен анализ влияния изменения характерного размера капель на охлаждение воды в градирнях. В таблице представлены значения среднеинтегральной температуры капель трех типичных размеров в характерные моменты времени, рассчитанные для различных начальных размеров с учетом (T_1) и без учета (T_2) изменения радиуса. На основании анализа значений, представленных в таблице, можно сделать вывод, что величина относительного расхождения при определении средней температуры капель (δ) максимальна в зимний период и в рассматриваемом диапазоне не превышает 0,06 %.

Таблица. Изменение среднеинтегральной температуры капель во времени с учетом изменения радиуса вследствие испарения и без него

Table. Change in average integral temperature of the droplets in time, taking into account the change in the radius due to evaporation and without it

t, c	$T_{oc}=293\text{ K}$								
	$R_0\text{ (мм/мм)}$								
	1			3			5		
	$T_1, \text{ K}$	$T_2, \text{ K}$	$\delta, \%$	$T_1, \text{ K}$	$T_2, \text{ K}$	$\delta, \%$	$T_1, \text{ K}$	$T_2, \text{ K}$	$\delta, \%$
1	318,47	318,61	0,04	321,24	321,38	0,04	321,72	321,86	0,04
5	309,14	309,30	0,05	317,58	317,72	0,04	319,45	319,58	0,04
10	304,01	304,17	0,05	314,23	314,35	0,04	317,29	317,42	0,04
	$T_{oc}=263\text{ K}$								
	1			3			5		
	$T_1, \text{ K}$	$T_2, \text{ K}$	$\delta, \%$	$T_1, \text{ K}$	$T_2, \text{ K}$	$\delta, \%$	$T_1, \text{ K}$	$T_2, \text{ K}$	$\delta, \%$
1	315,24	315,39	0,05	320,49	320,63	0,04	321,32	321,46	0,04
5	297,09	297,28	0,06	314,90	315,03	0,04	318,08	318,21	0,04
10	—	—	—	309,50	309,65	0,05	314,93	315,07	0,04

Можно сделать вывод, что в условиях охлаждения, характерных для современных градирен, относительное изменение радиуса отдельных капель за характерное время полета не превышает 0,73 %, а максимальное относительное расхождение при определении их среднеинтегральной температуры при отсутствии учета изменения характерного размера вследствие испарения – 0,06 %. Поэтому при дальнейшем анализе постановки (2), (3) изменение характерного размера капель не учитывалось.

На втором этапе проводился расчет распределения температуры по радиусу капли в предположении только конвективного охлаждения (задача (1)) и совместного испарительного и конвективного охлаждения (задача (2), (3)). Результаты представлены на рис. 4.

По результатам анализа зависимостей, представленных на рис. 4, можно сделать вывод о значительном вкладе испарительного охлаждения в распределение температуры по радиусу капли. При этом больший отвод теплоты за счет парообразования происходит в летний период. Так, при $T_{oc}=293\text{ K}$ через 1 секунду полета различие в температурах поверхности капли для двух рассматриваемых постановок составляет 2,5 K, а через 10 секунд – 6,2 K, а при $T_{oc}=263\text{ K}$ – 2,2 и 4,4 K, соответственно.

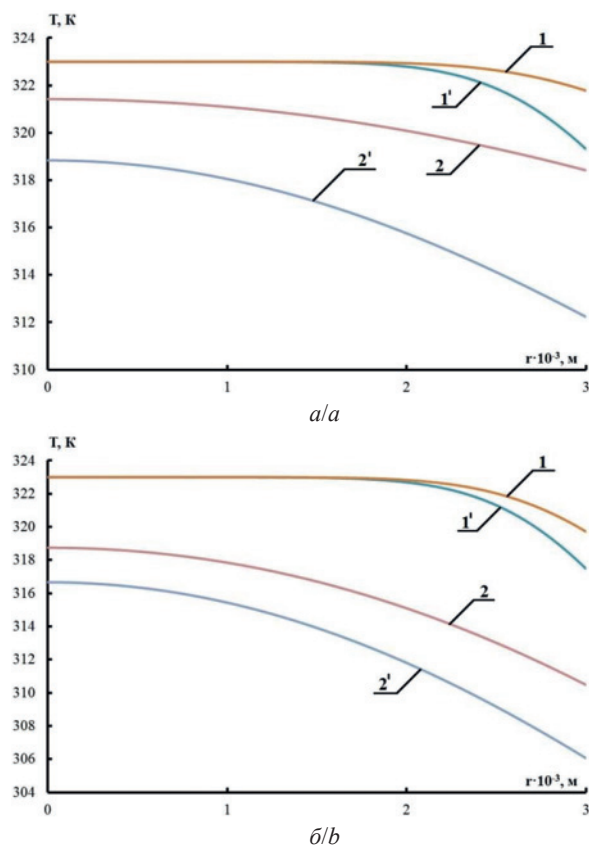


Рис. 4. Распределение температур по радиусу капли ($R_k=3\text{ мм}$, а – $T_{oc}=293\text{ K}$, б – $T_{oc}=263\text{ K}$) в различные моменты времени: 1 – $t=1\text{ с}$; 2 – $t=10\text{ с}$ (без индекса – без учета испарения, с индексом «'» – с учетом)

Fig. 4. Distribution of temperatures along the radius of the drop ($R_k=3\text{ mm}$, a – $T_{oc}=293\text{ K}$, b – $T_{oc}=263\text{ K}$) at different time intervals: 1 – $t=1\text{ s}$; 2 – $t=10\text{ s}$ (without an index – without taking into account evaporation, with the index «'» – taking into account)

Значительное влияние на процессы тепло-массообмена оказывает характерный размер капель. На рис. 5 представлено распределение температур по радиусу для капель с характерным размером 1 и 5 мм через 1 и 10 секунд, в рамках двух рассматриваемых постановок.

На основании анализа зависимостей, представленных на рис. 5, можно сделать вывод о большой роли испарительного охлаждения в формировании температурного поля капли. Так, температура поверхности капли, радиус которой равен 1 мм, при $T_{oc}=293\text{ K}$, вычисленная в рамках двух рассматриваемых постановок, отличается на 2,8 K и 5,7 K через 1 и 10 с полета соответственно.

На рис. 6 представлены среднеинтегральные температуры капель трех типичных размеров в характерные моменты времени, вычисленные с учетом испарительного охлаждения и без учета.

На основании анализа представленных зависимостей можно сделать вывод, что с течением времени разность температур, соответствующих только конвективному и конвективно-испарительному

охлаждению, растет. При этом большую роль испарительное охлаждение играет в летний период. Так, для капли радиусом 3 мм через десять секунд полета разница среднеинтегральных температур капель для постановки задачи с учетом испарения и без него составила: при $T_{oc}=293\text{ К}$ – 5,0 К, а при $T_{oc}=263\text{ К}$ – 3,7 К.

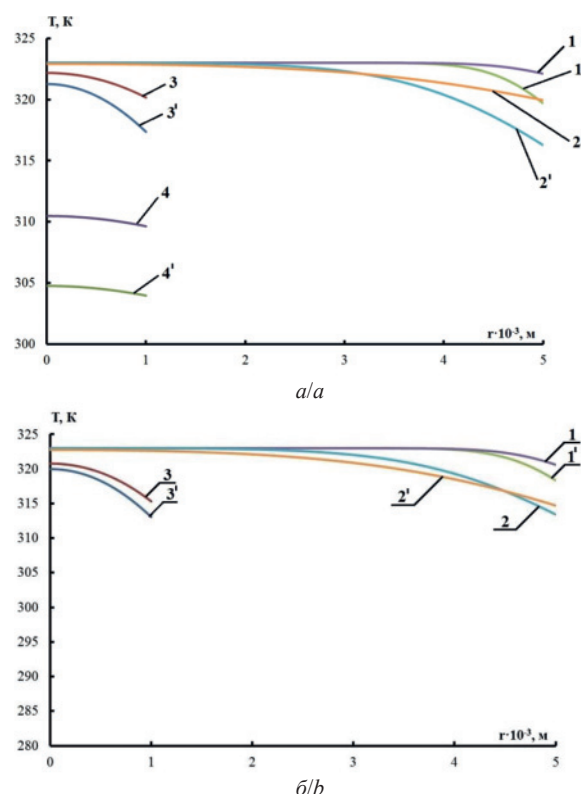


Рис. 5. Распределение температуры по радиусу капли при различных начальных размерах через 1 и 10 секунд полета (а – $T_{oc}=293\text{ К}$, б – $T_{oc}=263\text{ К}$): 1, 2 – $R_k=5\text{ мм}$, 3, 4 – $R_k=1\text{ мм}$ (без индекса – без учета испарения, с индексом «'» – с учетом).

Fig. 5. Temperature distribution along the radius of the drop for different initial sizes after 1 and 10 seconds of flight (a – $T_{oc}=293\text{ К}$, b – $T_{oc}=263\text{ К}$): 1, 2 – $R_k=5\text{ мм}$, 3, 4 – $R_k=1\text{ мм}$ (without an index – without taking into account evaporation, with the index «'» – taking into account)

Среднеинтегральные температуры капель составили: при $R_k=3\text{ мм}$ через 2 секунды полета 320,3 и 322,0 К, через 7 с полета 316,3 и 320,5 К. Для $T_{oc}=263\text{ К}$ через 2 с эти величины составили соответственно 319,3; 320,5; а через 7 с 312,7; 315,8 К. Следовательно, можно сделать вывод, что поглощение теплоты испарением при охлаждении капель воды в градирнях играет важную роль в формировании температурных полей капель охлаждаемой воды на выходе из градирен. Полученные результаты также показывают, что повышение эффективности охлаждения оборотной воды в градирнях возможно при анализе процессов тепло-массопереноса как в каплях воды, так и в их малой

окрестности с использованием математического аппарата, разработанного в последние годы [18], эффективно применяющегося при решении группы задач топливных [19] и химических [20] технологий с использованием капельных потоков.

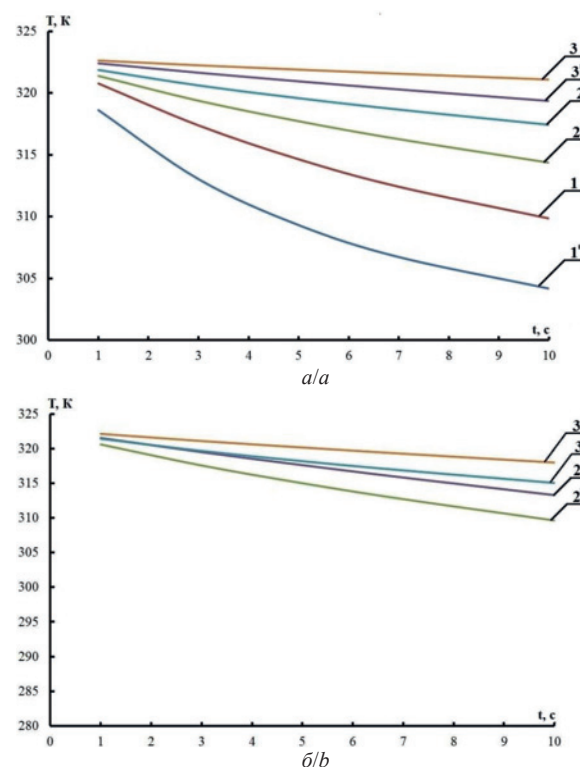


Рис. 6. Зависимость среднеинтегральных температур капли от времени при различных начальных радиусах, вычисленные с использованием двух рассматриваемых постановок (а – $T_{oc}=293\text{ К}$, б – $T_{oc}=263\text{ К}$): R_k (мм): 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5 (без индекса – без учета испарения, с индексом «'» – с учетом).

Fig. 6. Time dependence of drop average integral temperatures on different initial radii, calculated using two considered sets (a – $T_{oc}=293\text{ К}$, b – $T_{oc}=263\text{ К}$): R_k (mm): 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5 (without an index – without taking into account evaporation, with the index «'» – taking into account)

Заключение

На основании результатов решения задачи о температурном поле капли оборотной воды в достаточном типичных условиях работы градирен установлено, что, несмотря на незначительные изменения радиусов капель (не более 0,73 % за время их полета), испарение воды играет значительную роль в формировании температурного поля капель любых размеров. При этом большую роль отвод теплоты за счет парообразования играет в летний период года.

Показано, что в зимний период существует предельное минимальное значение радиуса капель, зависящее от температуры окружающего воздуха, при котором процесс испарительного охлаждения прекращается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alavi S.R., Rahmati M. Experimental investigation on thermal performance of natural draft wet cooling towers employing an innovative wind-creator setup // *Energy Conversion and Management*. – 2016. – V. 122. – P. 504–514.
2. Numerical study of water flow rates in power plant cooling systems / P. Regucki, M. Lewkowicz, R. Krzyżyńska, H. Jouhara // *Thermal Science and Engineering Progress*. – 2018. – V. 7. – P. 27–32.
3. Performance recovery of natural draft dry cooling systems by combined air leading strategies / W. Wang, L. Chen, X. Huang, L. Yang, X. Du. // *Energies*. – 2017. – V. 10. – № 12. – P. 1–18.
4. Sellamuthu P., Manoharan C., Senthil Kumar R. Theoretical analysis of a wet cooling tower coupled with a desalination plant for fresh water yield // *Desalination and Water Treatment*. – 2017. – V. 93. – P. 1–8.
5. Roux D., Reuter H.C.R. Performance evaluation and design of a new cooling tower spray system for uniform water distribution // *Heat Transfer Engineering*. – 2017. – V. 38. – № 11–12. – P. 1044–1053.
6. Krahé D., Beisheim B., Engell S. Decision support for energy-efficient cooling tower operation using weather forecasts // *Chemical Engineering Transactions*. – 2016. – V. 52. – P. 1009–1014.
7. Испарительное охлаждение капель жидкости в воздушном потоке / Н.А. Меренцов, В.А. Балашов, А.Б. Голованчиков, Я.А. Орлянкина // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. – 2012. – Т. 1. – № 5. – С. 78–80.
8. Экспериментальное и численное исследования нестационарного испарения капель жидкости / В.И. Терехов, В.В. Терехов, Н.Е. Шишкин, К.Ч. Би // *Инженерно-физический журнал*. – 2010. – Т. 83. – № 5. – С. 829–836.
9. Терехов В.И., Шишкин Н.Е. Испарение капель воды с углеродными нанотрубками // *Письма в журнал технической физики*. – 2012. – Т. 38. – № 1. – С. 51–57.
10. Терехов В.И., Шишкин Н.Е. Адиабатическое испарение бинарных смесей жидкости на поверхности пористого шара // *Теплофизика и аэромеханика*. – 2009. – Т. 16. – № 2. – С. 253–259.
11. Волков Р.С., Кузнецов Г.В., Стрижак П.А. Влияние начальных параметров распыленной воды на характеристики ее движения через встречный поток высокотемпературных газов // *Журнал технической физики*. – 2014. – Т. 84. – № 7. – С. 15–23.
12. Кузнецов Г.В., Стрижак П.А. Движение совокупности капель мелкодисперсной жидкости во встречном потоке высокотемпературных газов // *Письма в журнал технической физики*. – 2014. – Т. 40. – № 12. – С. 11–18.
13. Полежаев Ю.В., Юрьевич Ф.Б. Тепловая защита. – М.: Энергия, 1976. – 392 с.
14. Кузнецов Г.В., Куйбин П.А., Стрижак П.А. Оценка численных значений констант испарения капель воды, движущихся в потоке высокотемпературных газов // *Теплофизика высоких температур*. – 2015. – Т. 53. – № 2. – С. 264–269.
15. Математическое моделирование теплофизических и термохимических процессов при горении вспучивающихся огнезащитных покрытий / В.П. Страхов, А.Н. Гаращенко, Г.В. Кузнецов, В.П. Рудзинский // *Физика горения и взрыва*. – 2001. – Т. 37. – № 2. – С. 63–73.
16. Сыродой С.В., Кузнецов Г.В., Саломатов В.В. Влияние условий теплообмена на характеристики зажигания частиц водугольного топлива // *Теплоэнергетика*. – 2015. – № 10. – С. 16–21.
17. Кузнецов Г.В., Саломатов В.В., Сыродой С.В. Численное моделирование зажигания частиц водугольного топлива // *Физика горения и взрыва*. – 2015. – Т. 51. – № 4. – С. 11–19.
18. Sazhin S.S., Shishkova I.N., Al Qubeissi M. A self-consistent kinetic model for droplet heating and evaporation // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2016. – V. 93. – P. 1206–1217.
19. Sazhin S.S. Modelling of fuel droplet heating and evaporation: Recent results and unsolved problems // *Fuel*. – 2017. – V. 196. – P. 69–101.
20. Sazhin S.S., Gun'ko V.M., Nasiri R. Quantum-chemical analysis of the processes at the surfaces of Diesel fuel droplets // *Fuel*. – 2016. – V. 165. – P. 405–412.

Поступила 13.09.2018 г.

Информация об авторах

Шевелев С.А., старший преподаватель научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Зяблова Н.Н., доцент отделения иностранных языков школы базовой инженерной подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 621.175

ON THE EFFECT OF WATER EVAPORATION ON COOLING EFFICIENCY IN COOLING TOWERS

Sergey A. Shevelev¹,

wevelev@tpu.ru

Natalia N. Zyablova¹,

zyablova@tpu.ru

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

The paper introduces the results of theoretical study of cooling water droplets as they move in a stream of cold air under conditions characteristic of high-capacity tower cooling towers and the results of a numerical analysis of temperature distributions along the droplet radius. Due to the large temperature differences and significant speeds in the system under consideration, the temperature distribution inside the droplets is assumed to vary along the radius. The increase in air humidity in the near-wall area due to water evaporation is taken into account. The resulting system of nonstationary partial differential equations is solved by the finite difference method using an implicit four-point difference scheme. The solution of the problem with a moving boundary was carried out by the method of catching the front into a node of a spatial grid. To solve nonlinear equations, the iteration method was used. The aim of the work is a numerical evaluation of convective and evaporative cooling contribution to formation of the temperature field of water droplets under conditions typical of modern cooling towers. The analysis was carried out for two characteristic values of the ambient air temperature corresponding to the summer and winter periods of the year. The analysis of the effect of cooling droplets due to water evaporation and thermal conductivity was performed. The temperature distribution over the radius is obtained for different values of the characteristic sizes of droplets. It is shown that the change in radius for the entire range of characteristic sizes of droplets during their flight is less than 0,73 % and does not have a significant effect on the amount of water cooling in the cooling tower. It is established that the absorption of heat by evaporation plays an important role in formation of temperature distribution in the droplets of circulating water at the outlet of the cooling towers. It is shown that at negative ambient temperatures, excessive crushing of droplets is impractical.

Key words:

Recycling water, heat and mass transfer, cooling tower, water evaporation, convection.

REFERENCES

- Alavi S.R., Rahmati M. Experimental investigation on thermal performance of natural draft wet cooling towers employing an innovative wind-creator setup. *Energy Conversion and Management*, 2016, vol. 122, pp. 504–514.
- Regucki P., Lewkowicz M., Krzyżyńska R., Jouhara H. Numerical study of water flow rates in power plant cooling systems. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2018, vol. 7, pp. 27–32.
- Wang W., Chen L., Huang X., Yang L., Du X. Performance recovery of natural draft dry cooling systems by combined air leading strategies. *Energies*, 2017, vol. 10, no. 12, pp. 1–18.
- Sellamuthu P., Manoharan C., Senthil Kumar R. Theoretical analysis of a wet cooling tower coupled with a desalination plant for fresh water yield. *Desalination and Water Treatment*, 2017, vol. 93, pp. 1–8.
- Roux D., Reuter H.C.R. Performance evaluation and design of a new cooling tower spray system for uniform water distribution. *Heat Transfer Engineering*, 2017, vol. 38, no. 11–12, pp. 1044–1053.
- Krahé D., Beisheim B., Engell S. Decision support for energy-efficient cooling tower operation using weather forecasts. *Chemical Engineering Transactions*, 2016, vol. 52, pp. 1009–1014.
- Merencov N.A., Balashov V.A., Golovanchikov A.B., Orlyankina Ya.A. Isparitелное okhlazhdenie kapel zhidkosti v vozdushnom potoke [Evaporation cooling of liquid drops in air flow]. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2012, vol. 1, no. 5, pp. 78–80.
- Terekhov V.I., Terekhov V.V., Shishkin N.E., Bi K.Ch. Heat and mass transfer in disperse and porous media experimental and numerical investigations of nonstationary evaporation of liquid droplets. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2010, vol. 83, no. 5, pp. 883–890.
- Terekhov V.I., Shishkin N.E. Evaporation of water droplets containing carbon nanotubes. *Technical Physics Letters*, 2012, vol. 38, no. 1, pp. 25–28.
- Terekhov V.I., Shishkin N.E. Adiabatic evaporation of binary liquid mixtures on the porous ball surface. *Thermophysics and Aeromechanics*, 2009, vol. 16, no. 2, pp. 239–245.
- Volkov R.S., Kuznetsov G.V., Stizhak P.A. Influence of the initial parameters of spray water on its motion through a counter flow of high-temperature gases. *Technical Physics*, 2014, vol. 59, no. 7, pp. 959–967.
- Kuznetsov G.V., Stizhak P.A. The motion of a manifold of finely dispersed liquid droplets in the counterflow of high-temperature gases. *Technical Physics Letters*, 2014, vol. 40, no. 6, pp. 499–502.
- Polezhaev Ju.V., Yurevich F.B. *Teplovaya zashchita* [Thermal shield]. Moscow, Energiya Publ., 1976. 391 p.
- Kuznetsov G.V., Kuybin P.A., Stizhak P.A. Estimation of the numerical values of the evaporation constants of water droplets moving in a high-temperature gas flow. *High Temperature*, 2015, vol. 53, no. 2, pp. 254–258.
- Strakhov V.L., Garashchenko A.N., Kuznetsov G.V., Rudzinskii V.P. Mathematical simulation of thermophysical and thermochemical processes during combustion of intumescent fire-protective coatings. *Combustion explosion and shock waves*, 2001, vol. 37, no. 2, pp. 178–186.
- Syrodoy S.V., Kuznetsov G.V., Salomatov V.V. The influence of heat transfer conditions on the parameters characterizing the ignition of coal-water fuel particles. *Thermal Engineering*, 2015, vol. 62, no. 10, pp. 703–707.
- Kuznetsov G.V., Syrodoy S.V., Salomatov V.V. Numerical simulation of ignition of particles of a coal-water fuel. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2015, vol. 51, no. 4, pp. 409–415.

18. Sazhin S.S., Shishkova I.N., Al Qubeissi M. A self-consistent kinetic model for droplet heating and evaporation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, vol. 93, pp. 1206–1217.
19. Sazhin S.S. Modelling of fuel droplet heating and evaporation: Recent results and unsolved problems. *Fuel*, 2017, vol. 196, pp. 69–101.
20. Sazhin S.S., Gun'ko V.M., Nasiri R. Quantum-chemical analysis of the processes at the surfaces of Diesel fuel droplets. *Fuel*, 2016, vol. 165, pp. 405–412.

Received: 13 September 2018.

Information about the authors

Sergey A. Shevelev, senior lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University.

Natalia N. Zyablova, assistant professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Компьютерная верстка *О.Ю. Аршинова*
Корректura 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 26.03.2019. Формат 60х84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 26,17. Уч.-изд. л. 23,67.
Заказ 68-19. Тираж 500 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ