



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

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

**ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ**

Том 328, № 12, 2017

Издательство
Томского политехнического университета
2017

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)
Шварцев С.Л., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Никитенков Н.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Силкин В.М., д-р физ.-мат. наук (Испания)
Коротеев Ю.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
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., канд. физ.-мат. 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, 2017

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

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

Учредителем является Томский политехнический университет.

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

ISSN (print) – 2500-1019

ISSN (on-line) – 2413-1830

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

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

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

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

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

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

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

Окончательное решение по публикации статьи принимает главный редактор журнала.

Все материалы размещаются в журнале на бесплатной основе.

Журнал издается ежемесячно.

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

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

Volume 328, № 12, 2017

**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)
Shvartsev S.L., Dr. Sc. (Russia)
Nikitenkov N.N., Dr. Sc. (Russia)
Silkin V.M., PhD (Spain)
Koroteev Yu.M., Dr. Sc. (Russia)
Ulenekov O.N., Dr. Sc. (Russia)
Borisov A.M., Dr. Sc. (Russia)
Korshunov A.V., Dr. Sc. (Russia)
Pestryakov A.N., Dr. Sc. (Russia)
Teipel U., Dsc (Germany)
Jin-Chun Kim, Dsc (South Korea)
Ilyin A.P., Dr. Sc. (Russia)
Zavorin A.S., Dr. Sc. (Russia)
Hanjalic K., Dsc (Netherlands)
Markovich D.M., Dr. Sc. (Russia)
Alekseenko S.V., Dr. Sc. (Russia)
Voropai N.I., Dr. Sc. (Russia)
Kochegurov A.I., Cand. Sc. (Russia)
Rui D., PhD (Portugal)
Ziatdinov R.A., Cand. Sc. (South Korea)
Muravyov S.V., Dr. Sc. (Russia)
Spitsyn V.G., Dr. Sc. (Russia)
Poilov V.Z., Dr. Sc. (Russia)
Lotov V.A., Dr. Sc. (Russia)
Sofronov V.L., Dr. Sc. (Russia)
Bouznik V.M., Cand. 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.

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

- | | |
|--|---|
| <p>Пространственное распределение форм нахождения радионуклидов в воде ручья Карабулак Семипалатинского испытательного полигона
 Торопов А.С., Рихванов Л.П., Есильканов Г.М.</p> <p>Результаты опытно-эксплуатационного сжигания водоугольного топлива в водогрейном котле малой мощности
 Алексеенко С.В., Мальцев Л.И., Богомолов А.Р., Чернецкий М.Ю., Кравченко И.В., Кравченко А.И., Лапин Д.А., Шевырёв С.А., Лыршиков С.Ю.</p> <p>Применение нефтерастворимых полимеров для повышения нефтеотдачи пластов
 Манжай В.Н., Поликарпов А.В., Рождественский Е.А.</p> <p>Влияние угледобывающих предприятий на загрязнение снегового покрова прилегающих урбанизированных территорий (на примере г. Междуреченск)
 Осипова Н.А., Быков А.А., Таловская А.В., Николаенко А.Н., Язиков Е.Г., Ларин С.А.</p> <p>Районирование нижнемеловых резервуаров Колтогорского мезопрогиба по плотности генерации и аккумуляции Баженовских нефтей
 Стоцкий В.В., Осипова Е.Н., Исаева О.С.</p> <p>Влияние методики определения свойств грунтов в численных расчетах деформаций
 Кулешов А.П., Пендин В.В.</p> <p>Поведение РЗЭ+У во фторидно-хлоридно-сульфидно-сульфатно-карбонатных средах на гидротермальных стадиях щелочных магматических комплексов по данным термодинамического моделирования
 Широносова Г.П., Прокопьев И.Р.</p> <p>Фазочастотная деконволюция сейсмических волн
 Кочегуров А.И., Кочегурова Е.А., Ильясова И.Э., Герингер В., Рейф К.</p> <p>Состав растворимого органического вещества горючего сланца Дмитриевского месторождения Кузбасса
 Коваленко Е.Ю., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С.</p> <p>Механизмы концентрирования фтора в азотных термах
 Шварцев С.Л.</p> <p>Гидродинамические исследования слоя ударно-распылительной насадки в режиме орошения
 Андреев М.В., Бальчугов А.В., Бадеников А.В., Коробочкин В.В.</p> | <p>6 Spatial distribution of radionuclide speciation in Karabulak stream of the Semipalatinsk test site
 Toropov A.S., Rikhvanov L.P., Yessilkanov G.M.</p> <p>16 Results of pilot-operating combustion of coal-water fuel in a low-capacity hot water boiler
 Alekseenko S.V., Maltsev L.I., Bogomolov A.R., Chernetskiy M.Yu., Kravchenko I.V., Kravchenko A.I., Lapin D.A., Shevyrev S.A., Lyrshchikov S.Yu.</p> <p>29 Application of oil-soluble polymers for increasing petroleum oil refining
 Manzhay V.N., Polikarpov A.V., Rozhdestvensky E.A.</p> <p>36 Coal producer effect on snow cover pollution at adjacent urban territories (case study of Mezhdurechensk)
 Osipova N.A., Bykov A.A., Talovskaya A.V., Nikolaenko A.N., Yazikov E.G., Larin S.A.</p> <p>47 Zoning of neocomian reservoirs of the Koltogor mezodepression and its framing structures by generation and accumulation density of Bazhenov oil
 Stotskiy V.V., Osipova E.N., Isaeva O.S.</p> <p>63 Influence of the method for determining soil properties in numerical calculations of deformations
 Kuleshov A.P., Pendin V.V.</p> <p>75 REE+Y behavior in fluoride-chloride-sulphide-sulphate-carbonate environment at hydrothermal stages of alkaline magmatic complexes according to thermodynamic modeling
 Shironosova G.P., Prokopyev I.R.</p> <p>84 Phase-frequency deconvolution of seismic waves
 Kochegurov A.I., Kochegurova E.A., Ilyasova I.E., Geringer V., Reif K.</p> <p>94 Composition of a soluble organic matter of oil shale from the Dmitrievskoye deposit of Kuzbass
 Kovalenko E.Yu., Korol I.S., Sagachenko T.A., Min R.S.</p> <p>105 Mechanisms of fluorine accumulation in nitric thermal waters
 Shvartsev S.L.</p> <p>116 Hydrodynamic research of shock-spray packing layer in irrigation mode
 Andreenko M.V., Balchugov A.V., Badenikov A.V., Korobochkin V.V.</p> |
|--|---|

УДК 550.424.6:556:504.454:504.454(574.42)

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В ВОДЕ РУЧЬЯ КАРАБУЛАК СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ПОЛИГОНА

Торопов Андрей Сергеевич¹,
torop990@gmail.com

Рихванов Леонид Петрович¹,
rikhvanov@tpu.ru

Есильканов Гани Мухтарович¹,
al-g_007@mail.com

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

Актуальность исследования определяется способностью техногенных радионуклидов, содержащихся в значимых количествах в поверхностных водных объектах Семипалатинского испытательного полигона, перемещаться за пределы площадок ядерных испытаний. Насущность проблемы определяется слабой изученностью вопросов миграции и форм нахождения трансурановых радионуклидов в водных объектах, как на экспериментальном, так и на теоретическом уровне.

Цель работы: изучить пространственное распределение форм нахождения искусственных радионуклидов и отдельных элементов в воде ручья Карабулак Семипалатинского испытательного полигона.

Методы исследования. Распределение форм нахождения радионуклидов и отдельных элементов изучали методом последовательной каскадной фильтрации. pH воды определялся потенциометрически с использованием прибора Анион-4100. Компоненты общехимического состава и минерализация воды определялись в соответствии с ГОСТ 26449.1–85. Элементный состав проб изучали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в соответствии со стандартом РК ИСО 17294–2:2006 на приборе Elan-9000. Содержание искусственных радионуклидов определяли методами радиохимического выделения с приготовлением счетного образца для альфа-спектрометрии (²³⁹⁺²⁴⁰Pu)), а также гамма-спектрометрии с высокочувствительным полупроводниковым детектором на основе особо чистого германия (²⁴¹Am).

Результаты. Получены сведения о химическом составе воды основных притоков ручья Карабулак, факторах, влияющих на формирование его химического состава. Получены данные по содержанию радионуклидов и отдельных элементов, а также распределению форм их нахождения для воды ручья Карабулак. Установлены преобладающие формы нахождения техногенных радионуклидов от истоков ручья до места их слияния, а также их количественные изменения. Выявлено, что ¹³⁷Cs преимущественно мигрирует в растворенной форме, Sr и U – в форме взвешенного вещества, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu мигрирует во всех изученных формах, при этом их распределение индивидуально для каждой точки отбора. Отмечается снижение активности радионуклидов, мигрирующих в растворенной форме по руслу ручья Карабулак, в 10–100 раз в отрезке 15 км от источников загрязнения к месту слияния основных притоков с соответствующим увеличением доли взвешенных форм.

Ключевые слова:

Формы нахождения, природные воды, радиоактивные элементы, техногенные радионуклиды, взвешенные вещества, псевдоколлоиды

Введение

Развитие атомной энергетики и производство ядерного топлива ставят глобальный вопрос прогнозирования развития радиационной обстановки вблизи источников загрязнения окружающей среды на территории Республики Казахстан. В то же время радиационная обстановка вблизи Семипалатинского испытательного полигона (СИП) всегда будет объектом внимания мирового сообщества. Поведение радиоактивных элементов вблизи радиационно-опасных объектов, скорость и интенсивность их миграции и влияние на состояние окружающей среды и здоровье населения являются очень актуальной научной и практической проблемой. Техногенные радионуклиды могут содержаться в значимых количествах в поверхностных водных объектах СИП и представлять потенциальную опасность для экосистем и человека, перемещаясь за территорию площадок испытаний. В особенности стоит принимать во внимание продолжительность распада трансурановых элементов, пе-

риод полураспада которых достигает десятки тысяч лет, что обуславливает их длительное пребывание в биосфере. Актуальность работы определяет слабая изученность вопросов миграции и форм нахождения трансурановых радионуклидов в водных объектах как на экспериментальном (фрагментарные исследования на СИП), так и на теоретическом уровне, поскольку практически отсутствуют модели, основанные на проработке материала вплоть до молекулярного уровня.

В настоящее время проведено большое количество исследований, направленных на изучение поведения радионуклидов в наземных экосистемах. При этом установлено, что основными параметрами, влияющими на миграционный процесс, являются формы нахождения радионуклидов в воде и ландшафтно-геохимические условия природной среды [1–7]. В окружающей среде радионуклиды могут находиться как в легко-, так и в труднорастворимых формах [8], что определяется источниками их поступления и механизмами их мигра-

ционного поведения. Изначально было доступным для исследований лишь суммарное содержание нуклидов в воде либо их распределение между взвешенной и растворенной формами. Сейчас такая оценка считается недостаточной, поскольку биологическое воздействие металлов и радиоактивных элементов определяется их состоянием в воде, а это, как правило, комплексы с различными компонентами, в том числе и органические. Прежде считалось, что радионуклиды в легкорастворимых формах (чаще всего в ионной) обладают существенно большей подвижностью в окружающей среде, нежели в труднорастворимых, однако последние могут мигрировать в составе коллоидных частиц различной природы [2, 4, 8–20]. Так, было установлено, что ^{106}Ru и ^{239}Pu в составе коллоидных частиц обладали существенно большей подвижностью, чем было предсказано с позиций термодинамического моделирования [9, 18, 20]. Частицы с размерами, относящимися к коллоидным, в значительной степени определяют мобильность радиоактивных элементов в подземных и поверхностных системах, однако систематических исследований физико-химических форм радиоактивных элементов, в особенности трансурановых, в природных водах весьма немного. В работах [2, 20] подчеркивается, что описание особенностей транспорта плутония с подземными водами невозможно без учета вклада коллоидных частиц в процесс его миграции. Например, недооценка механизма «коллоидного транспорта» для плутония привела к ошибкам в расчетах скорости миграции данного радионуклида в подземных водах на Невадском полигоне [11, 19]. Несмотря на большое значение механизма коллоидного транспорта в миграции отдельных радионуклидов, на данный момент не существует единой модели миграционного поведения радионуклидов, учитывающей роль коллоидных частиц [2, 18].

Природные системы содержат значительные количества минералов и органических веществ, для которых характерны как окислительные, так и восстановительные свойства, теоретический расчет преобладающих окислительных форм актиноидов для реальных объектов затруднителен и также может привести к ошибочным результатам [2, 4, 18].

В 2000-е гг. проводились отдельные исследования содержания радионуклидов и форм их нахождения в водных объектах СИП в рамках различных проектов и программ [21, 22]. Авторами [21] был изучен радионуклидный состав и формы нахождения Pu и U в колодезной воде поселка Саржал, находящегося в близости границ СИП, колодцев зимовок «Северной» части СИП, ручья Узынбулак, реки Шаган и озер Телькем-1 и Телькем-2. Выделяли следующие формы нахождения: взвешенное вещество, окисленные формы U и Pu (степени окисления +5, +6, суммарно), восстановленные формы U и Pu (степени окисления +3, +4, суммарно) методом введения ограниченной концентрации железа и последовательного осаждения

восстановленных и окисленных форм. Также по данным авторов [21], в воде из воронки взрыва «Телькем-2» от 89 до 98 % Pu находилось в состоянии (+3, +4), оставшаяся часть, по их предположению, находилась в состоянии +6. Высокую долю восстановленных форм плутония они связывают с присутствием в воде большого количества растворенных органических веществ.

Настоящая работа посвящена результатом исследования форм нахождения ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{90}Sr и $^{239+240}\text{Pu}$ в природных водах СИП на примере ручья Карабулак.

Обобщенные данные о формах нахождения техногенных радионуклидов в воде могут в дальнейшем послужить основой при разработке практических рекомендаций по оценке радиоэкологического состояния земель СИП и прогнозировании уровня содержания радиоактивных элементов в компонентах экосистем на СИП и близлежащих территориях, а следовательно, и миграцию по пищевым цепочкам в организм человека.

Объекты и методы исследования

Предмет исследования

Выбор объектов исследования для изучения форм нахождения радионуклидов в воде определялся на основе проведенных исследований и литературного материала по содержанию радионуклидов в водных объектах СИП [23–26]. Среди критериев выбора объекта исследования были: наличие источника радиационного загрязнения, географическое расположение, протяженность ручья, водосток за пределами испытательной площадки. Для реализации данных критериев был выбран ручей Карабулак, один из притоков которого формируется в зоне влияния штольни 504 испытательной площадки «Дегелен» и имеет водосток за ее пределами.

Пробы ручья Карабулак отбирались согласно схеме, представленной на рис. 1. Для изучения были выбраны точки (1–3) крайнего правого притока ручья, ниже по течению от штольни 504 с промежутком между точками приблизительно 1–1,5 км до границы площадки «Дегелен», 4 и 5 – двух других притоков на границе площадки «Дегелен», 6 – ниже места слияния притоков за пределами площадки. При отборе избегали места слабого водообмена, забор производили из середины русла ручья с глубины 10–15 см.

Пробоотбор и методы исследования

Объем проб воды для определения форм нахождения радионуклидов составлял 10 л.

Пробу воды отбирали в чистые полиэтиленовые емкости, избегая взмучивания донных осадков, попадания частиц растительности и посторонних примесей, затем фильтровали через бумажный фильтр «белая лента» с диаметром пор 5–8 мкм *in situ* либо в течение 24 часов с момента отбора. Затем пробу делили пополам, одна часть пробы подкислялась концентрированной азотной кислотой

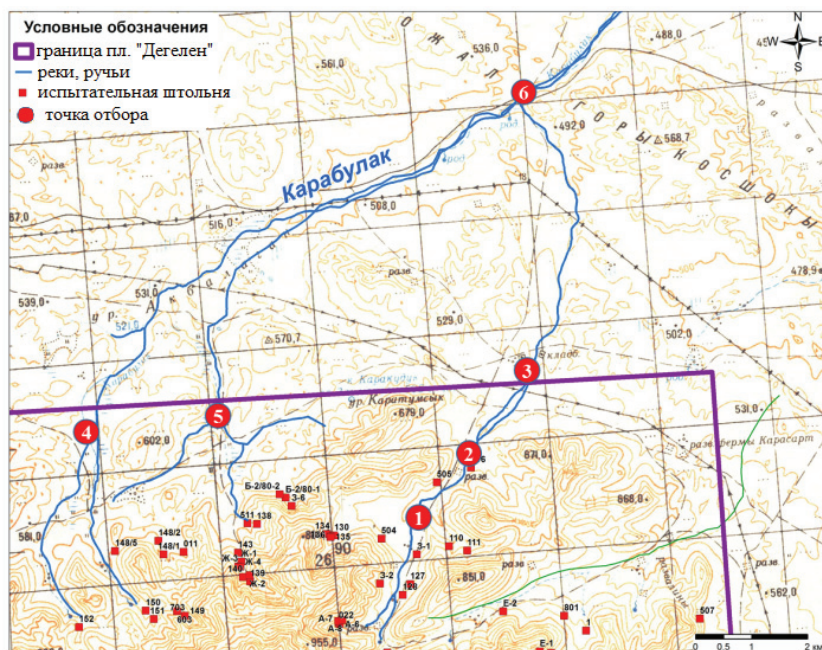


Рис. 1. Схема отбора проб воды ручья Карабулак

Fig. 1. Scheme of water sampling of Karabulak stream

до $pH=2$ и подвергалась стандартной процедуре химического концентрирования радионуклидов [27].

Другую часть фильтровали через мембранный фильтр из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с диаметром пор 0,2 мкм, после чего пермеат (раствор, прошедший через мембрану) подкисляли и проводили концентрирование аналогичным образом. Таким образом, подобная подготовка проб позволила условно выделить следующие формы нахождения: «взвешенные вещества», «псевдоколлоиды», «растворенные формы».

Необходимо иметь в виду определенную условность такого разделения, поскольку размер частиц различной природы в природных водах перекрывается и в отдельных фракциях могут присутствовать частицы различного происхождения. Так, к примеру, для диапазона 0,1–1 мкм характерны частицы взвешенного вещества, коллоиды гидроксидов Fe, агрегаты молекул органического вещества гуминовой природы, а также бактерии. Данный факт необходимо принимать во внимание при интерпретации экспериментальных данных.

Фильтры с осадками после гамма-спектрометрических измерений ^{241}Am и ^{137}Cs подвергали процедуре «мокрого озоления» с предварительным добавлением изотопной метки ^{242}Pu . После кислотного разложения в фильтрах определяли содержание $^{239+240}\text{Pu}$. Радиохимические и спектрометрические анализы проводились в соответствии со стандартными методиками [27, 28]. Определение ^{137}Cs и ^{241}Am проводили гамма-спектрометрическим методом на гамма-спектрометре с полупроводниковым детектором из особо чистого Ge, производства ORTEC, удельную активность $^{239+240}\text{Pu}$ определяли

после предварительного радиохимического выделения с электроосаждением на металлическом диске методом альфа-спектрометрии с использованием спектрометрической установки Alpha Analyst, производства Canberra.

Пересчет активности радионуклидов в материале фильтров был на объем воды, из которого получен отфильтрованный материал.

При изучении форм нахождения радионуклидов р. Карабулак параллельно изучали элементный состав проб методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в соответствии со стандартом РК ИСО 17294–2-2006 на приборе Elan-9000. Макрокомпонентный состав воды и величину минерализации определяли с помощью методик, описанных в ГОСТ 26449.1–85. pH определялся потенциометрически с помощью иономера Анион-4100.

Результаты и их обсуждение

Данные по общехимическим параметрам воды ручья Карабулак представлены в табл. 1. Воды ручья Карабулак по кислотно-щелочным условиям относятся к нейтральным и слабощелочным водам с минерализацией от 235 до 2310 мг/л. Минимальное значение минерализации пришлось на воды крайнего левого притока, максимальное – на точку слияния притоков.

По химическому типу воды притоков исследуемого ручья относились к сульфатному кальциевому (тт. 1, 3), сульфатно-гидрокарбонатному кальциевому (т. 4), а также гидрокарбонатно-сульфатному натриево-кальциевому типу (тт. 2, 5). В месте слияния притоков наблюдается сульфатный натриевый (т. 6) тип воды.

Таблица 1. Химический состав природных вод ручья Карабулак
Table 1. Chemical composition of natural waters of Karabulak stream

Точка отбора (т.) Sampling point (p.)	pH	Минерализация, мг/л TDS, mg/l	Единица измерения Unit of measurement	Содержание катионов Cations			Содержание анионов Anions		
				Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
1	7,62	460	мг/л (mg/l)	31	96	16	13	130	240
			мг-экв, % (mg-equ/l)	18	64	17	5	28	67
2	7,91	410	мг/л (mg/l)	42	84	10	6,9	190	170
			мг-экв, % (mg-equ/l)	27	61	12	3	45	52
3	7,14	505	мг/л (mg/l)	25	98	23	6	67	320
			мг-экв, % (mg-equ/l)	14	62	24	2	14	84
4	7,42	235	мг/л (mg/l)	17	54	7,8	5,5	140	79
			мг-экв, % (mg-equ/l)	19	66	16	4	56	40
5	7,74	610	мг/л (mg/l)	70	99	28	20	283	250
			мг-экв, % (mg-equ/l)	29	49	22	5	45	50,0
6	7,81	2310	мг/л (mg/l)	560	120	76	210	490	1100
			мг-экв, % (mg-equ/l)	66	17	17	16	22	62

Для понимания процессов, влияющих на химический состав природных вод исследуемого объекта, которые также могут оказать влияние на распределение форм нахождения радионуклидов, были построены диаграммы Гиббса [29] (рис. 2), отражающие механизмы формирования вод в зависимости от трех различных факторов: испарительного концентрирования, выветривания горных пород и разбавления воды атмосферными осадками.

Таким образом, на формирование химического состава притоков ручья (точки отбора 1–5) по соотношениям концентраций главных ионов воды преобладающее влияние оказывало выветривание горных пород и атмосферные осадки. Для воды ручья Карабулак в месте слияния притоков (т. 6) более характерен механизм испарительного концентрирования, что также подтверждается высокой минерализацией воды (табл. 1).

Данные по формам нахождения радиоактивных элементов, их стабильных изотопов либо элементов-аналогов в водах ручья Карабулак представлены в табл. 2.

Поскольку стабильные и радиоактивные изотопы одного элемента связаны между собой генетически, можно предполагать, что они будут находиться в изотопном равновесии и существовать в одной физико-химической форме при условии, что они поступили из одного источника, и наоборот. Так, например, при исследовании поступления плутония в акваторию Карского моря с водостоком реки Енисей было выявлено, что плутоний от глобальных выпадений находится преимущественно

в виде взвешенного вещества, а от ядерных взрывов – в виде псевдоколлоидов низкомолекулярных органических соединений [5].

Таблица 2. Формы нахождения радионуклидов и отдельных элементов в воде ручья Карабулак
Table 2. Speciation of radionuclides and some elements in water of Karabulak stream

Точка отбора (т.) Sampling point	Компонент Component	Единица измерения Unit of measurement	Взвешенное вещество Suspended matter	Псевдоколлоиды Pseudocolloids	Растворенные формы Dissolved
1	¹³⁷ Cs	Бк/л (Bq/l)	0,97	<0,04	35
	C-стаб	мкг/л (μg/l)	0,74	0,08	6,9
	²⁴¹ Am	Бк/л (Bq/l)	0,7	<0,1	<0,02
	Sm	мкг/л (μg/l)	29	3,2	16
	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	Бк/л (Bq/l)	0,8	0,03	1,9·10 ⁻²
2	U	мкг/л (μg/l)	380	90,4	340
	¹³⁷ Cs	Бк/л (Bq/l)	1,8	<0,6	62
	C-стаб	мкг/л (μg/l)	0,01	<0,03	0,53
	²⁴¹ Am	Бк/л (Bq/l)	<2,4	<0,1	<0,2
	Sm	мкг/л (μg/l)	14	<0,01	0,02
3	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	Бк/л (Bq/l)	0,34	<2·10 ⁻²	2,5·10 ⁻²
	U	мкг/л (μg/l)	42	4,2	5,1
	¹³⁷ Cs	Бк/л (Bq/l)	<0,9	<0,2	2,8
	C-стаб	мкг/л (μg/l)	0,09	<0,04	1,1
	²⁴¹ Am	Бк/л (Bq/l)	<0,2	<0,7	<0,05
4	Sm	мкг/л (μg/l)	2,8	<0,01	0,26
	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	Бк/л (Bq/l)	6,5·10 ⁻²	<4·10 ⁻²	<5,8·10 ⁻³
	U	мкг/л (μg/l)	32	7,6	15
	¹³⁷ Cs	Бк/л (Bq/l)	<0,7	<0,3	<1,2
	C-стаб	мкг/л (μg/l)	0,14	<0,03	0,11
5	²⁴¹ Am	Бк/л (Bq/l)	<0,4	<0,5	<0,2
	Sm	мкг/л (μg/l)	1,5	<0,01	0,02
	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	Бк/л (Bq/l)	3,4·10 ⁻²	<2,2·10 ⁻³	<3,6·10 ⁻³
	U	мкг/л (μg/l)	27	5,6	18
	¹³⁷ Cs	Бк/л (Bq/l)	<0,4	<0,08	0,3
6	C-стаб	мкг/л (μg/l)	0,36	0,05	3,4
	²⁴¹ Am	Бк/л (Bq/l)	0,4	<0,1	<0,3
	Sm	мкг/л (μg/l)	1,1	<0,01	<0,01
	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	Бк/л (Bq/l)	2,1	3,4·10 ⁻²	8,4·10 ⁻³
	U	мкг/л (μg/l)	300	70	90
6	¹³⁷ Cs	Бк/л (Bq/l)	<0,9	<0,06	1,2
	C-стаб	мкг/л (μg/l)	0,09	<0,03	0,02
	²⁴¹ Am	Бк/л (Bq/l)	<1,8	<0,04	<0,05
	Sm	мкг/л (μg/l)	0,4	0,02	0,03
	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	Бк/л (Bq/l)	2,2·10 ⁻²	<4·10 ⁻³	9,2·10 ⁻³
6	U	мкг/л (μg/l)	34	2,4	10

Для Cs было установлено, что распределение форм нахождения, как радиоактивного изотопа, так и стабильного, было очень схожим. Содержание растворенного ¹³⁷Cs в пробах воды колебалось в пределах <1,2 до 62 Бк/л. Порядка 95 % данного радионуклида мигрирует в виде растворенных соединений. Для стабильного Cs доля растворенных форм преобладала (89–97 %), кроме точек 4 и 6, где данный элемент преобладал во взвешенных

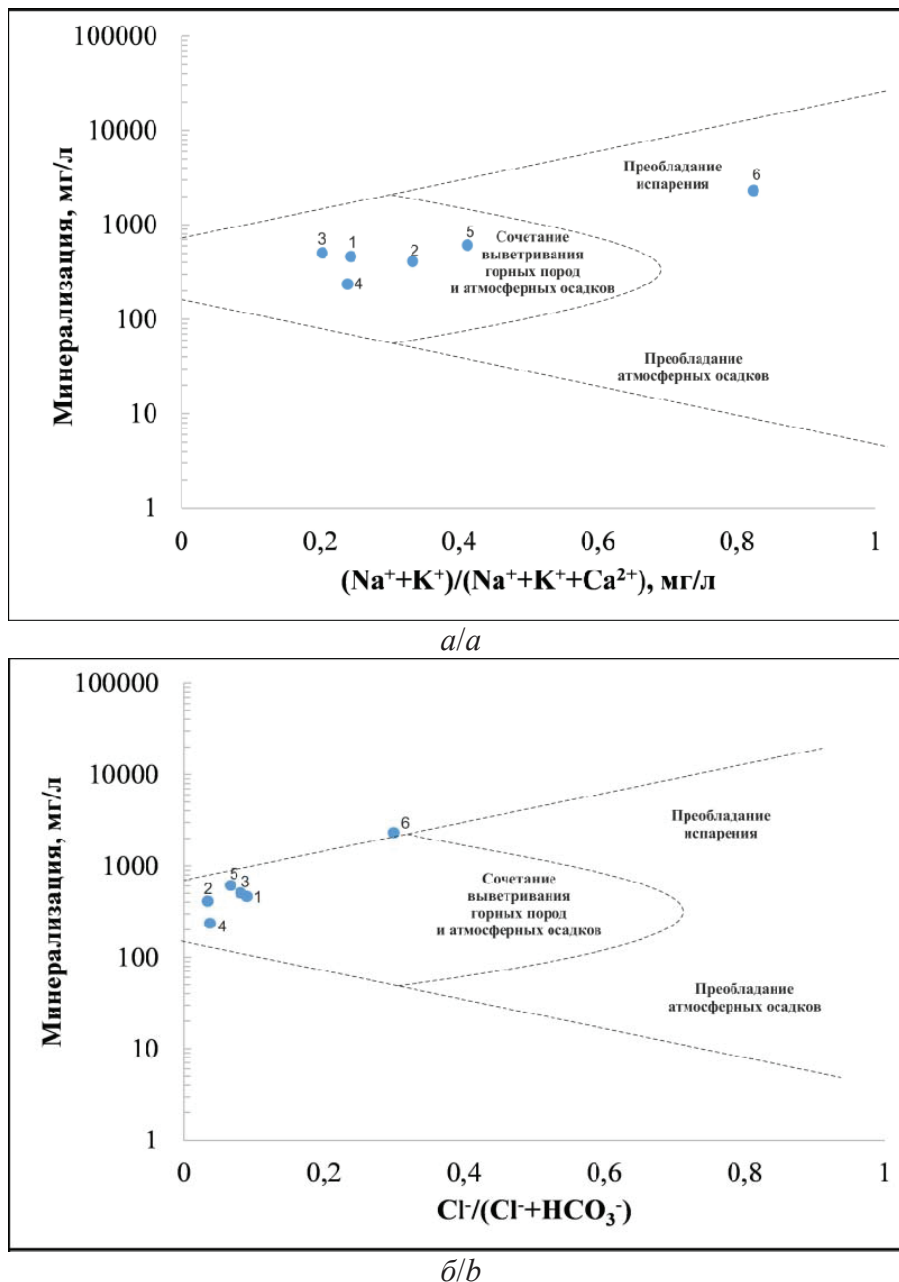


Рис. 2. Диаграмма Гиббса для факторов, регулирующих химический состав воды ручья Карабулак: а) зависимость $(Na^{+}+K^{+})/(Na^{+}+K^{+}+Ca^{2+})$ от минерализации; б) зависимость $Cl^{-}/(Cl^{-}+HCO_3^{-})$ от минерализации. Точками отмечены места отбора

Fig. 2. Gibbs diagram for the factors indicating hydrogeochemical processes in water of Karabulak stream: а) dependency of $(Na^{+}+K^{+})/(Na^{+}+K^{+}+Ca^{2+})$ on TDS; б) dependency of $Cl^{-}/(Cl^{-}+HCO_3^{-})$ on TDS. Sampling points are marked with dots

формах. Данный факт может быть связан с особенностями пробоотбора, так как отсутствовала префильтрация с использованием сетчатых фильтров и крупная фракция (>10 мкм) с грубыми взвесями не отсекалась.

Более высокие доли данного элемента, ассоциированные с взвешенным веществом, и отсутствие изотопного равновесия между стабильным и радиоактивным Cs в этом конкретном случае не может свидетельствовать о разном источнике поступления в ручьевые воды ввиду недостаточной ана-

литической точности использованных методов анализа.

Содержание ^{241}Am в большинстве проб было ниже предела обнаружения (табл. 2). Количественные значения данного радионуклида фиксировались в пробах взвешенной формы для тт. 1 и 5 на уровне 0,7 и 0,4 Бк/л соответственно.

Данные по пространственному распределению форм нахождения радионуклидов и отдельных элементов в воде ручья Карабулак и его основных притоков на исследуемом отрезке представлены на рис. 3.

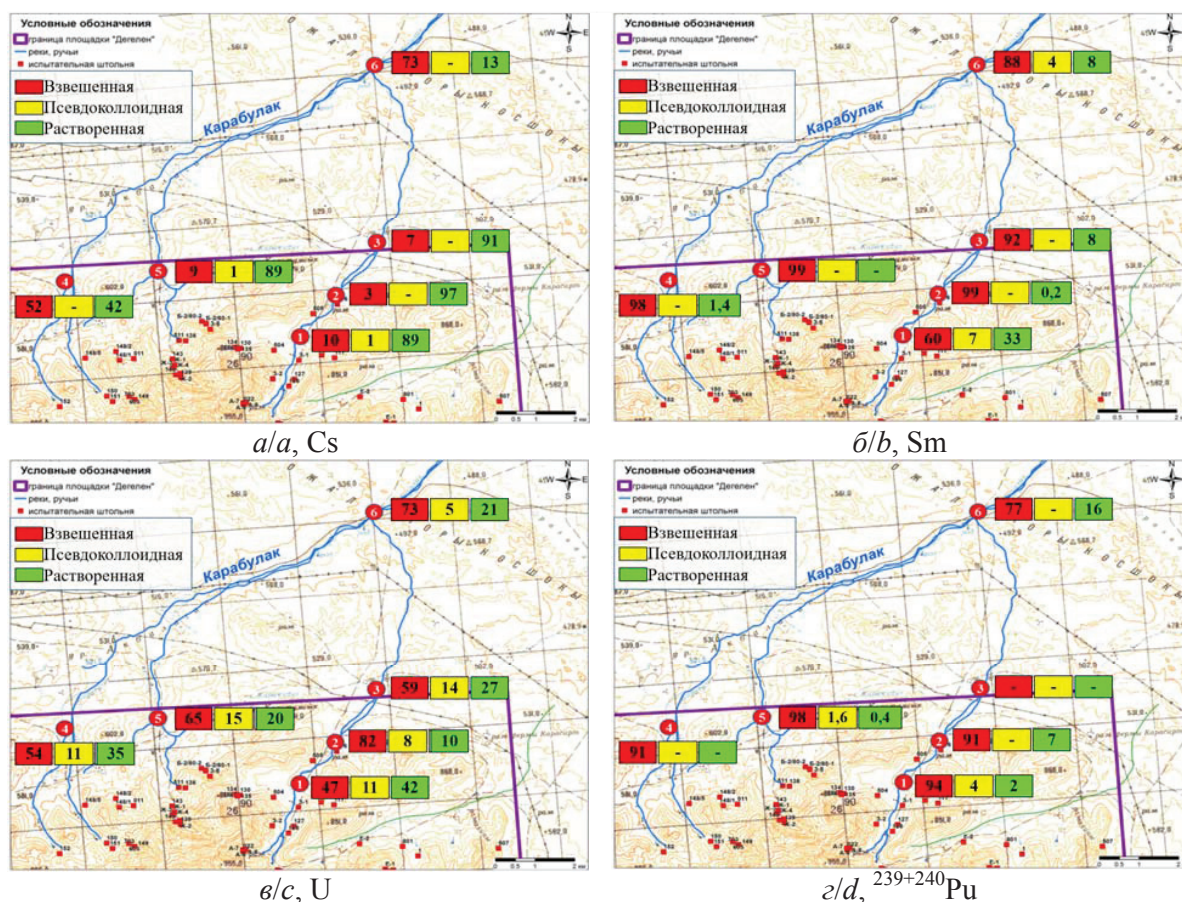


Рис. 3. Схемы пространственного распределения форм нахождения радионуклидов и отдельных элементов по руслу ручья Карабулак и его притоков

Fig. 3. Schemes of spatial distribution of speciations of radionuclides and some elements under stream way of Karabulak stream and its tributaries

Процентное соотношение форм нахождения рассчитывалось исходя из суммы всех концентраций либо удельных активностей во всех формах нахождения. В случае если данные были ниже уровня обнаружения, в сумму включалось половинное значение предела обнаружения, но процентная доля для этой формы нахождения не рассчитывалась.

По результатам исследований, Cs проявил себя как элемент, способный мигрировать в растворенной (13–97 %) и взвешенной (3–73 %) формах. Содержание данного элемента в псевдоколлоидной форме более чем в 1 % от суммы всех форм не фиксировалось (рис. 3, а). Точка смешения вод притоков ручья заметно отличалась по соотношению форм нахождения данного элемента с преобладанием взвешенного Cs, однако радиоактивный изотоп цезия фиксировался только в растворенной форме.

При изучении распределения форм нахождения Sm (рис. 3, б), который по химическим свойствам близок к ^{241}Am , установлено, что преобладающей формой миграции Sm в водах ручья Карабулак является взвешенная форма (от 60 до

>99 %), до 7 % этого элемента мигрирует в форме псевдоколлоидов, остальная часть – в виде растворенных форм.

При этом данный элемент в количественных значениях в псевдоколлоидной форме зафиксирован в тт. 1 и 6 (ниже по течению крайнего правого притока ручья и в зоне смешения притоков соответственно). Эти данные следует принимать во внимание при оценке миграции ^{241}Am в природных водах бывшего СИП, так как известно, что данный радионуклид обладает более высокой подвижностью и миграционной способностью, чем Pu [4, 9, 18].

Особое внимание в данном исследовании было отведено U, так как ручей относится к зоне урановой аномалии по содержанию данного элемента в донных отложениях [30]. U в количественных значениях присутствует во всех изученных формах нахождения. Так, доля данного элемента, связанного с взвешенным веществом (рис. 3, в), колеблется от 47 до 82 %, мигрирующего в виде псевдоколлоидов – от 5 до 15 %, в растворенной форме – от 10 до 42 %.

Данные по формам нахождения в воде ручья Карабулак $^{239+240}\text{Pu}$ представлены на рис. 3, г. Ра-

дионуклид $^{239+240}\text{Pu}$ в изученном объекте находился преимущественно во взвешенном веществе (77–98 % от суммарного содержания), однако низкие активности плутония, в отдельных формах нахождения, лежащие вплотную к пределу обнаружения либо ниже его, могли привести к недооценке его миграции в псевдоколлоидной форме.

Формы нахождения по доле связанного с ними U образуют следующий убывающий ряд:

Взвешенные вещества > растворенная форма > псевдоколлоидная форма.

По данным других исследователей [31–36], важную роль в миграции трансурановых радионуклидов и редкоземельных элементов играет содержание в природных водах органических веществ, которые в данной работе не изучались. Требуются дальнейшие детальные исследования по выявлению факторов, определяющих формы нахождения искусственных радионуклидов в водных объектах СИП.

Заключение

При оценке распределения форм нахождения ^{137}Cs в воде ручья Карабулак выявлено, что большая часть данного радионуклида мигрирует в виде растворенных соединений. Содержание растворенного ^{137}Cs в пробах воды колебалось в пределах <1,2 до 62 Бк/л. Содержание ^{241}Am в большинстве проб ручья Карабулак было ниже предела обнаружения. Преобладающей формой нахождения Sm в водах ручья Карабулак была взвешенная форма (в среднем более 90 % от суммы всех форм). В псевдоколлоидной форме данный элемент зафиксирован в тт. 1 и 6, в этих же точках отмечались и более высокие доли самария в растворенной форме. $^{239+240}\text{Pu}$ более чем на три четверти от суммы

всех форм нахождения присутствовал во взвешенном веществе. Более половины U в воде ручья Карабулак находилось во взвешенной форме, остальная часть приходилась на растворенные формы, и незначительная часть также присутствовала в форме псевдоколлоидов.

При изучении пространственного изменения форм нахождения радионуклидов и отдельных элементов на исследуемом участке отмечается, что для ^{137}Cs наблюдается снижение в десятки раз растворенной формы, как в абсолютном, так и в относительном выражении. Для U, $^{239+240}\text{Pu}$ и Sm как аналога ^{241}Am в месте слияния притоков ручья Карабулак фиксируется псевдоколлоидная форма нахождения, либо увеличение доли растворенной, при этом сохраняется преобладание взвешенной формы. В целом общей тенденцией было снижение активности радионуклидов, а также их стабильных изотопов и элементов-аналогов вниз по руслу реки, при некотором постоянстве содержания форм нахождения, обозначенных как «псевдоколлоидная» и «растворенная», являющаяся суммой коллоидных и истинно-растворенных форм.

Таким образом, полученные результаты позволяют судить о миграционной способности и распределении форм нахождения техногенных радионуклидов в наиболее загрязненных водных объектах СИП и оценить возможность распространения исследованных радиоактивных элементов за пределы испытательных площадок.

Исследование выполнено в рамках программно-целевого финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан (номер проекта 0122/ПЦФ-14).

Авторы благодарят коллектив Филиала «Институт радиационной безопасности и экологии» НЯЦ РК за организацию полевых работ и проведение лабораторных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем // Аналитический обзор – ИВЭП СО РАН. – Новосибирск, 2001. – 58 с.
- Калмыков С.Н. Роль коллоидных частиц в миграции актинидов с подземными водами: автореф. дис.... д-ра наук. – М., 2008. – 49 с.
- Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments: Technical reports series, № 472. – Vienna: IAEA, 2010. – 76 p.
- Salbu B. Speciation of Radionuclides in the Environment // Encyclopedia of Analytical Chemistry / ed. by R.A. Meyers. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. – P. 12993–13016.
- Transport of low $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio plutonium-species in the Ob and Yenisey Rivers to the Kara Sea / O.C. Lind, D.H. Oughton, B. Salbu, L. Skipperud, M.A. Sickel, J.E. Brown, L.K. Fifield, S.G. Tims // Earth Planet. Sci. Lett. – 2006. – V. 251. – № 1–2. – P. 33–43.
- Поведение плутония в окружающей среде / А.Ю. Романчук, С.Н. Калмыков, А.В. Kersting, M. Zavarin // Успехи химии. – 2016. – Т. 85. – № 9. – С. 995–1010.
- Speciation of selected trace elements in three Ethiopian Rift Valley Lakes (Koka, Ziway, and Awassa) and their major inflows / A.E. Masresha et al. // Sci. Total Environ. – 2011. – V. 409 (19). – P. 3955–3970.
- Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны (на примере Северной Карелии и Владимирской Мещеры): дис. ... канд. наук. – М., 2011. – 186 с.
- Новиков А.П., Калмыков С.Н., Ткачев В.В. Формы существования и миграция актиноидов в окружающей среде // Рос. Хим. Ж. – 2005. – Т. XLIX. – № 2. – С. 119–126.
- Buck E.C., Bates J.K. Microanalysis of colloids and suspended particles from nuclear waste glass alteration // Applied Geochemistry. – 1999. – V. 14 (5). – P. 635–653.
- Buddemeier R.W., Hunt J.R. Transport of colloidal contaminants in groundwater: Radionuclide migration at the Nevada test site // Appl. Geochemistry. – 1988. – V. 3. – P. 535–548.
- Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters / S.M. Ilina, F. Poitrasson, S.A. Lapitskiy, Yu.V. Alekhin, J. Viers, O.S. Pokrovsky // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2013. – V. 101. – P. 96–111.
- Ryan J.N., Elimelech M. Colloid mobilization and transport in groundwater // Coll. Surf. – 1996. – V. 107. – P. 1–56.
- Smith P.A., Degueldre C. Colloid-facilitated transport of radionuclides through fractured media // J. of Contaminant Hydrology. – 1993. – V. 13. – P. 143–166.

15. Colloid transport of radionuclides: Yucca Mountain performance assessment / K.A. Traexler, S. Utsunomiya, A.B. Kersting, R.C. Ewing // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – Cambridge, 2004. – V. 807. – P. 653–658.
16. Colloid-associated plutonium transport in the vadose zone sediments at Lop Nor / J. Xie et al. // *J. Environ. Radioact.* – 2013. – V. 116. – P. 76–83.
17. Руденко Л.И., Скляр В.Я., Хан В.Е. Изучение фазового распределения и форм нахождения радионуклидов в воде из внутренних помещений объекта «Укрытие» и в грунтовых водах промплощадки методом ультрафильтрации // *Доп. НАН України.* – 1998. – № 6. – С. 153–157.
18. Novikov A.P. Migration and concentration of artificial radionuclides in environmental objects // *Geochemistry Int.* – 2010. – V. 48 (13). – P. 1263–1387.
19. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site / A.B. Kersting et al. // *Nature.* – 1999. – V. 397 (6714). – P. 56–59.
20. Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak Production Association, Russia / A.P. Novikov et al. // *Science.* – 2006. – V. 314. – P. 638–641.
21. Americium, plutonium and uranium contamination and speciation in well waters, streams and atomic lakes in the Sarzhai region of the Semipalatinsk Nuclear Test Site, Kazakhstan / L. Vintró et al. // *J. Environ. Radioact.* – 2009. – V. 100. – № 4. – P. 308–314.
22. Priest N. Investigation of Radiological Situation in the Sarzhai Region of the Semipalatinsk Nuclear Test Site. NATO SEMIRAD Project Final Report. – Contract SfP-976046 (99). – 2003. – 103 p.
23. Aktayev M.R., Lukashenko S.N., Aidarkhanov A.O. Character of radioactive contamination with artificial radionuclides of the Shagan river and «Atomic» lake // *Modern Problems of Genetics, Radiobiology, and Evolution: abstracts of fourth International Conference.* – St. Petersburg, 2015. – P. 272.
24. Изучение современного состояния и последствий деятельности объектов атомной энергетики Семипалатинского полигона на окружающую среду: отчет о НИР за 2009–2011 гг. (заключит.) / рук. С.Н. Лукашенко. № ГР 0109РК01414. – 216 с.
25. Mechanisms for surface contamination of soils and bottom sediments in the Shagan River zone within former Semipalatinsk Nuclear Test Site / A.O. Aidarkhanov et al. // *J. of Environ. Radioact.* – 2013. – V. 124. – P. 163–170.
26. Aidarkhanova A.K. Lukashenko S.N. Investigation of character of distribution of radioactive contamination in the «water-sediments» system of Semipalatinsk Test Site and adjacent territories // *ENVI-RA-2015 International Conference proceedings.* – Greece, 2015. – P. 295.
27. Методика определения содержания искусственных радионуклидов $^{239,240}\text{Pu}$, ^{90}Sr и ^{137}Cs в природных водах методом концентрирования. Рег. № 0307/3. – Алматы: Институт ядерной физики НЯЦ РК, 2001. – 18 с.
28. Методика определения изотопов плутония – (239+240), стронция-90 и америция-241 в объектах окружающей среды (почвы, растения, природные воды). № 06–7–98. – Алматы: Алматинское ГП «ЦСМС», 1998. – 20 с.
29. Gibbs R.J. Mechanism controlling world water chemistry // *Science.* – 1970. – V. 170. – P. 1088–1090.
30. Изучение радиационной обстановки на территории Республики Казахстан // Отчет за 2004–2008 гг. В 16 книгах / под ред. П.Г. Каюкова. – Алматы, 2008.
31. Size fractionation and optical properties of dissolved organic matter in the continuum soil solution–bog–river and terminal lake of a boreal watershed / S.M. Ilna, O.Yu. Drozdova, S.A. Lapitskiy, Yu.V. Alekhin, V.V. Demin, Yu.A. Zavgorodnyaya, L.S. Shirokova, J. Viers, O.S. Pokrovsky // *Organic geochemistry.* – 2014. – V. 66. – P. 14–24.
32. Singer P.S. Influence of dissolved organics on the distribution, transport and fate of heavy metals in aquatic systems // 165th NAT. Amer. Chem. Soc. Meet. – Philadelphia, 1997. – P. 155–182.
33. Impact of dissolved organic carbon on the determination of trace concentration of Pu-239+240 in the groundwater / R.K. Singhal, U. Narayanan, J. Preetha, R. Karpe, S. Sughandhi, A.A. Kumar, G. Hegde // *Desalination.* – 2008. – V. 232. – P. 198–205.
34. Iodine and plutonium association with natural organic matter: A review of recent advances / P.H. Santschi, C. Xu, S. Zhang, K.A. Schwehr, R. Grandbois, D.I. Kaplan, C.M. Yeager // *Applied Geochemistry.* – 2017. – V. 85. – P. B. – P. 121–127.
35. Interaction of rare earth elements and components of the Horonobe deep groundwater / A. Kirishima, A. Kuno, H. Amamiya, T. Kubota, Sh. Kimuro, Yu. Amano, K. Miyakawa, T. Iwatsuki, T. Mizuno, T. Sasaki, N. Sato // *Chemosphere.* – 2017. – V. 168. – P. 796–806.
36. Binding of Th, Pa, Pb, Po and Be radionuclides to marine colloidal macromolecular organic matter / Ch.-Y. Chuang, P.H. Santschi, L.-S. Wen, L. Guo, Ch. Xu, I. Zhang, Yu. Jiang, Y.-F., Ho K.A. Schwehr, A. Quigg, Ch.-Ch. Hung, M. Ayrarov, D. Schumann // *Marine Chemistry.* – 2015. – V. 173. – P. 320–329.

Поступила 05.09.2017 г.

Информация об авторах

Торопов А.С., аспирант кафедры геоэкологии и геохимии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

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

Есильканов Г.М., аспирант кафедры геоэкологии и геохимии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 550.424.6:556:504.454:504.454(574.42)

SPATIAL DISTRIBUTION OF RADIONUCLIDE SPECIATION IN KARABULAK STREAM OF THE SEMIPALATINSK TEST SITE

Andrey S. Toropov¹,
torop990@gmail.com

Leonid P. Rikhvanov¹,
rikhvanov@tpu.ru

Gani M. Yessilkanov¹,
al-g_007@mail.com

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

The relevance of the issue is defined by insufficient study of migration and speciation of transuranic radionuclides in water bodies, both on a theoretic level and full-scale experiments. Problem statement of this research is determined by the aptitude of technogenic radionuclides contained in significant quantities in surface water bodies of Semipalatinsk Test Site to move beyond the nuclear test sites.

The aim of the work is to study spatial distribution of artificial radionuclides and defined elements speciations in the water of the Karabulak stream.

Methods. Distribution of speciations of radionuclides and some elements was studied using sequential cascade filtration. Water pH was determined by potentiometry using Anion-4100. The components of natural water chemical composition and total dissolved solids were determined in accordance with All Union State Standard 26449.1–85. Elemental analysis was performed by ICP-MS under Republic of Kazakhstan ISO standard 17294–2–2006 using Elan-9000 analytical instrument. Artificial radionuclides content was determined by arranging radiochemical separation with preparation of a counting sample for alpha spectrometry (²³⁹⁺²⁴⁰Pu) as well as gamma-spectrometry with highly sensitive semiconductor high purity germanium detector (²⁴¹Am).

Results. The authors have obtained the data of water chemical composition from the main tributaries of water stream Karabulak as well as the factors affecting the formation of its chemical composition. The paper introduces the data on content of radionuclides and certain elements, their speciations distribution in water of Karabulak stream. The prevailing speciation forms of technogenic radionuclides in water from the source to the confluence point as well as their quantitative changes were determined. It was defined that ¹³⁷Cs migrates in dissolved form, Sm and U – in the form of suspended matter, but ²³⁹⁺²⁴⁰Pu is able to migrate in every studied speciations, and their ratio is unique for every sampling point. The activity of radionuclides, existing in dissolved form along the course of Karabulak stream, decreases in 10–100 times in the 15 km segment from the sources of contamination to the confluence of the main tributaries with congruent increase in proportion of suspended matters.

Key words:

Speciation, natural waters, radioactive elements, technogenic radionuclides, suspended matters, pseudocolloids.

This research was partly funded within the program-target financing of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (project no. 0122/PTF-14).

The authors would like highly appreciate the team of the Branch of «Institute of Radiative Safety and Ecology» of NNC RK for arranging fieldwork and laboratory investigations.

REFERENCES

1. Papina T.S. *Transport i osobennosti raspredeleniya tyazhelykh metallov v ryadu: voda –vzveshennoye veshchestvo – donnye otlozheniya rechnykh ekosistem* [Transport and features of the distribution of heavy metals in the series: water – suspended matter – bottom sediments of river ecosystems]. Analytical review. Novosibirsk, 2001. 58 p.
2. Kalmykov S.N. *Rol kolloidnykh chastits v migratsii aktinidov s podzemnymi vodami*. Avtoreferat Diss. Dokt. nauk [The role of colloidal particles in migration of actinides with groundwater. Dr. Diss. Abstract]. Moscow, 2008. 49 p.
3. *Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments: Technical reports series, № 472*. Vienna, IAEA, 2010. 76 p.
4. Salbu B. Speciation of Radionuclides in the Environment. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Ed. by R.A. Meyers. Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 2000. pp. 12993–13016.
5. Lind O.C., Oughton D.H., Salbu B., Skipperud L., Sickel M.A., Brown J.E., Fifield L.K., Tims S.G. Transport of low ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu atom ratio plutonium-species in the Ob and Yenisey Rivers to the Kara Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, vol. 251, no. 1–2, pp. 33–43.
6. Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N., Kersting A.B., Zavarin M. Behavior of plutonium in the environment. *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, no. 9, pp. 995–1010. In Rus.
7. Masresha A.E. Speciation of selected trace elements in three Ethiopian Rift Valley Lakes (Koka, Ziway, and Awassa) and their major inflows. *Sci. Total Environ.*, 2011, vol. 409 (19), pp. 3955–3970.
8. Ilina S.M. *Rol organometallicheskiikh kompleksov i kolloidov v rechnom stoke borealnoy klimaticheskoy zony (na primere Severnoy Karelii i Vladimirskoy Meshchery)*. Diss. Kand. nauk [The role of organometallic complexes and colloids in the river runoff of the boreal climatic zone (on the example of North Karelia and Vladimir Meshchera). Cand. Diss.] Moscow, 2011. 186 p.
9. Novikov A.P., Kalmykov S.N., Tkachev V.V. Formy sushchestvovaniya i migratsii aktinoidov v okruzhayushchey srede [Speciations and migration forms of actinides in the environment]. *Ros. Khim. Zhurn.*, 2005, vol. XLIX, no. 2, pp. 119–126.

10. Buck E.C., Bates J.K., Microanalysis of colloids and suspended particles from nuclear waste glass alteration. *Applied Geochemistry*, 1999, vol. 14 (5), pp. 635–653.
11. Buddemeier R.W., Hunt J.R. Transport of colloidal contaminants in groundwater: Radionuclide migration at the Nevada test site. *Appl. Geochemistry*, 1988, vol. 3, pp. 535–548.
12. Ilina S.M., Poitrasson F., Lapitskiy S.A., Alekhin Yu.V., Viers J., Pokrovsky O.S. Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, vol. 101, pp. 96–111.
13. Ryan J.N., Elimelech M. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Coll. Surf.*, 1996, vol. 107, pp. 1–56.
14. Smith P.A., Degueldre C. Colloid-facilitated transport of radionuclides through fractured media. *J. of Contaminant Hydrology*, 1993, vol. 13, pp. 143–166.
15. Traexler K.A., Utsunomiya S., Kersting A.B., Ewing R.C. Colloid transport of radionuclides: Yucca Mountain performance assessment. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Cambridge, 2004. Vol. 807, pp. 653–658.
16. Xie J., Lu J., Zhou X., Lin J., Li M., Xu Q., Du L., Liu Yu., Zhou G. Colloid-associated plutonium transport in the vadose zone sediments at Lop Nor. *J. Environ. Radioact.*, 2013, vol. 116, pp. 76–83.
17. Rudenko L.I., Sklyar V.Ya., Khan V.Ye. Izucheniye fazovogo raspredeleniya i form nakhozhdeniya radionuklidov v vode iz vnutrennikh pomescheniy obekta «Ukrytie» i v gruntovykh vodakh prompshchadki metodom ultrafiltratsii [Study of phase distribution and speciations of radionuclides in water from the interior of the «Ukrytie» and the industrial site in groundwater by ultrafiltration]. *Rep. NAS of Ukraine*, 1998, no. 6, pp. 153–157.
18. Novikov A.P. Migration and concentration of artificial radionuclides in environmental objects. *Geochemistry Int.*, 2010, vol. 48 (13), pp. 1263–1387.
19. Kersting A.B. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site. *Nature*, 1999, vol. 397 (6714), pp. 56–59.
20. Novikov A.P. Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak Production Association, Russia. *Science*, 2006, vol. 314, pp. 638–641.
21. Vintró L. Americium, plutonium and uranium contamination and speciation in well waters, streams and atomic lakes in the Sarzhai region of the Semipalatinsk Nuclear Test Site, Kazakhstan. *J. Environ. Radioact.*, 2009, vol. 100, no. 4, pp. 308–314.
22. Priest N. Investigation of Radiological Situation in the Sarzhai Region of the Semipalatinsk Nuclear Test Site. *NATO SEMIRAD Project Final Report*, Contract SfP-976046(99). February 2003. 103 p.
23. Aktayev M.R., Lukashenko S.N., Aidarkhanov A.O. Character of radioactive contamination with artificial radionuclides of the Shagan river and «Atomic» lake. *Modern Problems of Genetics, Radiobiology, and Evolution. Abstracts of fourth International Conference*. St. Petersburg, 2015, pp. 272.
24. *Izucheniye sovremennogo sostoyaniya i posledstviy deyatelnosti obektov atomnoy energetiki Semipalatinskogo poligona na okruzhayushchuyu sredu. Otchet o NIR za 2009–2011* [Study of the current state and consequences of the activities of nuclear power facilities of the Semipalatinsk test site on the environment]. Final report on R&D 2009–2011. Ed. by S.N. Lukashenko. No. NR 0109PK01414. 216 p.
25. Aidarkhanov A.O., Lukashenko S.N., Lyakhova O.N., Subbotin S.B., Yakovenko Y.Y., Genova S.V., Aidarkhanova A.K. Mechanisms for surface contamination of soils and bottom sediments in the Shagan River zone within former Semipalatinsk Nuclear Test Site. *J. of Environ. Radioact.*, 2013, vol. 124, pp. 163–170.
26. Aidarkhanova A.K., Lukashenko S.N. Investigation of character of distribution of radioactive contamination in the «water-sediments» system of Semipalatinsk Test Site and adjacent territories. *ENVIRA-2015 International Conference proceedings*. Greece, 2015. pp. 295.
27. *Metodika opredeleniya sodержaniya iskusstvennykh radionuklidov $^{239,240}\text{Pu}$, ^{90}Sr i ^{137}Cs v prirodnykh vodakh metodom kontsentrirvaniya* [Standard technique for determining the content of artificial radionuclides $^{239,240}\text{Pu}$, ^{90}Sr and ^{137}Cs in natural waters by concentrating]. No. 0307/3. Almaty, Inst. Nucl. Phys. Publ., 2001. 18 p.
28. *Metodika opredeleniya izotopov plutoniya – ($^{239}+^{240}$), strontsiya-90 i ameritsiya-241 v obektakh okruzhayushchey sredy (pochvy, rasteniya, prirodnye vody)* [Standard technique for determining plutonium-(239+240), strontium-90 and americium-241 isotopes in environmental objects (soils, plants, natural waters)]. No. 06–7-98. Almaty, Almatinskoye GP TSSMS Publ., 1998. 20 p.
29. Gibbs R.J. Mechanism controlling world water chemistry. *Science*, 1970, vol. 170, pp. 1088–1090.
30. *Izucheniye radiatsionnoy obstanovki na territorii Respubliki Kazakhstan. Otchet za 2004–2008* [Study of the radiation situation in the territory of the Republic of Kazakhstan. Report for 2004–2008. In 16 books. Ed. by P.G. Kayukov. Almaty, 2008.
31. Ilina S.M., Drozdova O.Yu., Lapitskiy S.A., Alekhin Yu.V., Demin V.V., Zagorodnyaya Yu.A., Shirokova L.S., Viers J., Pokrovsky O.S. Size fractionation and optical properties of dissolved organic matter in the continuum soil solution-bog-river and terminal lake of a boreal watershed. *Organic geochemistry*, 2014, vol. 66, pp. 14–24.
32. Singer P.S. Influence of dissolved organics on the distribution, transport and fate of heavy metals in aquatic systems. *165th NAT. Amer. Chem. Soc. Meet.* Philadelphia, 1997. pp. 155–182.
33. Singhal R.K., Narayanan U., Preetha J., Karpe R., Sughandhi S., Kumar A., Hegde G. Impact of dissolved organic carbon on the determination of trace concentration of Pu-239+240 in the groundwater. *Desalination*, 2008, vol. 232, pp. 198–205.
34. Santschi P.H., Xu C., Zhang S., Schwehr K.A., Grandbois R., Kaplan D.I., Yeager C.M. Iodine and plutonium association with natural organic matter: a review of recent advances. *Applied Geochemistry*, 2017, vol. 85, P. B, pp. 121–127.
35. Kirishima A., Kuno A., Amamiya H., Kubota T., Kimuro Sh., Amano Yu., Miyakawa K., Iwatsuki T., Mizuno T., Sasaki T., Sato N. Interaction of rare earth elements and components of the Horonobe deep groundwater. *Chemosphere*, 2017, vol. 168, pp. 796–806.
36. Chuang Ch.-Y., Santschi P.H., Wen L.-S., Guo L., Xu Ch., Zhang I., Jiang Yu., Ho Y.-F., Schwehr K.A., Quigg A., Hung Ch.-Ch., Ayranov M., Schumann D. Binding of Th, Pa, Pb, Po and Be radionuclides to marine colloidal macromolecular organic matter. *Marine Chemistry*, 2015, vol. 173, pp. 320–329.

Received: 5 September 2017.

Information about the authors

Andrey S. Toropov, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

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

Gani M. Yessilkanov, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 662.7

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО СЖИГАНИЯ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА В ВОДОГРЕЙНОМ КОТЛЕ МАЛОЙ МОЩНОСТИ

Алексеев Сергей Владимирович^{1,4},
aleks@itp.nsc.ru

Мальцев Леонид Иванович¹,
Maltzev@itp.nsc.ru

Богомолов Александр Романович¹,
barom@kuzstu.ru

Чернецкий Михаил Юрьевич¹,
micch@yandex.ru

Кравченко Игорь Вадимович²,
79537790844@yandex.ru

Кравченко Антон Игоревич¹,
79994501987@yandex.ru

Лапин Дмитрий Александрович³,
dmitry-skek@mail.ru

Шевырёв Сергей Александрович⁴,
shevyrev@tpu.ru

Лыршиков Сергей Юрьевич⁴,
lyrschikov@tpu.ru

¹ Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1.

² ООО «Корпорация ПРОТЭН»,
Россия, 630068, г. Новосибирск, ул. Твардовского, 3.

³ Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева,
Россия, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28.

⁴ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность работы обусловлена значительными перспективами (экологическими, энергетическими, экономическими и другими) применения водоугольного топлива в качестве основного топлива для котельных агрегатов различной мощности.

Цель работы: исследование тепловых и экологических характеристик работы котла при различных режимах, обеспечивающих как твердое, так и жидкое шлакоудаление. Изучение тепловых характеристик предполагает экспериментальное определение распределения температур в топке котла для дальнейшего построения математических моделей горения водоугольного топлива и поиска оптимальных режимных параметров.

Методы включают экспериментальные исследования сжигания на опытно-промышленном образце водогрейного котла водоугольного топлива, приготовленного на основе флотационных продуктов (кек) после обогащения каменного угля марки «К». Исследования проводились при помощи различных (термопары, пирометр, газоанализатор) приборов с низкой погрешностью измерения.

Результаты. Получены экспериментальные данные по распределению температур в топке котла для дальнейшего моделирования процесса горения водоугольного топлива; проведены измерения состава дымового газа для различных режимов работы; выполнен анализ работы котла и полученных данных относительно исходных характеристик используемого топлива.

Выводы. Выполнены опытно-промышленные испытания перспективной конструкции водогрейного котла, обеспечивающего работу как в режиме твердого, так и жидкого шлакоудаления. Получены первичные данные для моделирования тепломассообменных процессов горения водоугольного топлива, приготовленного на основе отходов обогащения каменного угля. Полученные результаты по измерениям вредных выбросов дымового газа свидетельствуют о перспективах использования водоугольного топлива в качестве альтернативы для традиционных видов топлива, в частности угля и мазута.

Ключевые слова:

Водогрейный котел, водоугольное топливо, вредные выбросы, пневматическая форсунка, циклонная топка, факельно-капельное сжигание, отходы углеобогащения.

Введение

С целью развития научно-технического потенциала Российской Федерации и модернизации экономики в 2012 г. была принята программа «Развитие науки и технологий» на 2013–2020 гг. [1]. Одним из направлений программы в рамках модернизации экономики является создание научно-технических и технологических решений в области энерго- и ресурсосберегающих технологий на уровне мировых разработок. Перспективными направлениями в данной области как для «большой», так и для «малой» энергетики считается повышение КПД энергоустановок, развитие потенциала использования нетрадиционных и возобновляемых источников энергии, обеспечение безопасного производства и распределения тепловой энергии, снижение экологической нагрузки на окружающую среду.

К 2030 г. в мире планируется потребление более 9 млрд т угля [2] для производства тепловой и электрической энергии. За последние 30 лет потребление человечеством электрической и тепловой энергии увеличилось почти в 2,6 раза. При этом до 87 % антропогенных выбросов по CO_2 приходится на ископаемое топливо [3]. В настоящее время принято считать, что увеличение количества выбросов CO_2 является основным источником повышения средней температуры на Земле и усиления парникового эффекта, причем до 40 % выбросов приходится на электростанции, среди которых наибольший вред оказывают угольные [4].

В мире для энергетики представляет интерес уголь со стабильным качеством и заранее определенными значениями теплотехнических и химических показателей [5]. Например, при снижении зольности углей на 1 % теплота их сгорания увеличивается на 68–78 ккал/кг. При уменьшении влажности угля на 1 % (и постоянной зольности) теплота сгорания возрастает в пределах 53–76 ккал/кг [6]. Это также относится и к не топливному направлению использования угля – коксование, газогенераторные процессы, производство активированного угля и другим.

В связи с этим существенно возросла роль процессов обогащения твердого топлива на месте его добычи. Однако наряду с товарным углем при обогащении неизбежно образуются побочные продукты, среди которых наибольший интерес для энергетики представляют высокзолые (до 50–60 %) и высоковлажные (до 50 %) отходы, содержащие горючую основу в необходимом количестве для экономически обоснованного их использования в различных энергоустановках [7]. К таким отходам относятся кеки (обогащение флотацией). На их основе могут быть приготовлены различные водоугольные (ВУТ) и органоводоугольные топлива (ОВУТ), которые в настоящее время рассматриваются в качестве эффективного топлива для котельных установок.

Применение ВУТ для производства тепловой энергии имеет ряд экономических и экологических преимуществ [8, 9]. Экономические преиму-

щества применения угля в качестве топлива для котлов малой энергетики в виде ВУТ неоднократно упоминались в [10–13]. К ним относится снижение себестоимости производства тепловой энергии при замене дорогостоящих топлив (газа и мазута) на ВУТ. При приготовлении ВУТ из отходов углеобогащения также экономически оправдано замещение каменного угля на ВУТ, особенно учитывая низкое качество поставляемого угля для нужд коммунальной энергетики [12]. В [14] отмечено, что слоевое сжигание мелкого угля приводит к его перерасходу на 30–40 %. Одновременно при этом происходит загрязнение атмосферы.

В качестве экологических выгод применения ВУТ, приготовленного из отходов углеобогащения, можно выделить прямые и косвенные. Косвенной выгодой можно считать вовлечение в хозяйственный оборот отходов производства обогащательных фабрик, представляющих собой фильтр-кеки, содержащие тонкодисперсный уголь, который в настоящее время не используется и складывается в отвалах, негативно влияя на экологическую обстановку угледобывающих регионов. Количество сбросов отдельных фабрик, в зависимости от их производительности, составляет от 130 до 350 тыс. т/год при средней зольности отходов от 26 до 60 % [14]. Кроме того, при транспортировке данных кеков до места сжигания не образуется вредных выбросов в атмосферу в виде угольной пыли, а зола, образующаяся при сжигании ВУТ, является ценным сырьем для производства строительных материалов, и может быть активно вовлечена в хозяйственный оборот [15].

К прямому влиянию на снижение экологического воздействия на окружающую среду при сжигании ВУТ можно отнести более полное сжигание углерода топлива по сравнению с углем и снижение вредных газообразных выбросов. Если результаты о полноте сжигания угля в форме водоугольной суспензии (ВУС) широко известны, то реальные практические данные по выбросам от сжигания ВУТ как на крупных котлах, так и на котлах малой и средней энергетики в публичном доступе представлены в недостаточном объеме [16].

Институтом теплофизики СО РАН совместно с ЗАО «Корпорация ПРОТЭН» разработан оригинальный водогрейный котел, работающий на водоугольном топливе. Он включает циклонную вертикальную топочную камеру с подачей топлива и дутьевого воздуха в ее верхней части и отбором горячих газов в нижней части, оригинальные пневматические форсунки для распыливания ВУТ. По договоренности с руководством ОАО «СКЭК» котел смонтирован силами и за счет разработчиков на котельной № 7 ОАО «СКЭК», расположенной в Березовском городском округе Кемеровской области в поселке станции Барзас.

В данной работе представлены практические результаты по технологии сжигания на этом котле низкосортных углей в виде ВУС. Отопительно-бытовой температурный график соответствует темпе-

ратурам теплоносителя в системе теплоснабжения – 95–70 °С. Система теплоснабжения является зависимой и открытой. В процессе эксплуатации котла производилось измерение концентраций вредных выбросов в уходящих дымовых газах.

Характерные особенности ВУТ, а именно: наличие большого количества инертной жидкой фазы и минеральных компонентов в частицах крупностью от 0 до 350 мкм, а также сравнительно низкая теплота сгорания, требуют соответствующих условий для надежного воспламенения и устойчивого эффективного горения ВУТ в топках котлов [3]. Конструкция котла с циклонной топкой, выполняющей роль муфеля, позволяет поддерживать высокую температуру, что обеспечивает устойчивую работу котла [17].

Цель работы – исследовать тепловые и экологические характеристики водогрейного котла, работающего на ВУТ; получить данные по распределению температур по объему топки при различных тепловых режимах работы, необходимых для моделирования тепло-массообменных процессов горения ВУТ в вихревом потоке.

Принцип работы котла, методика измерения параметров процесса

Основные конструктивные особенности исследованного котла, а также схема измерений температуры топочного объема, расходных параметров топлива, окислителя и дымового газа представлены на рис. 1–3.

Котел (рис. 1) обеспечивает нагрев сетевой воды в восходящем газоходе конвективной части. Для обеспечения высоких экономических характеристик работы котла (малые габариты при высоком тепловом напряжении топочного объема) в его конструкции предусмотрено наличие воздухоподогревателя и системы жидкого шлакоудаления. Номинальная мощность котла составляет 1 МВт.

Топливо в топку подается пневматической форсункой [18, 19] (поз. 2, рис. 2), конструкция которой благодаря распылу топлива вне тела форсунки за счет энергии сжатого воздуха и подачи топлива по центральному каналу, имеющему относительно большой диаметр, а значит обеспечивающему низкую скорость движения топлива, имеет хорошие показатели надежности. Данная схема подачи и

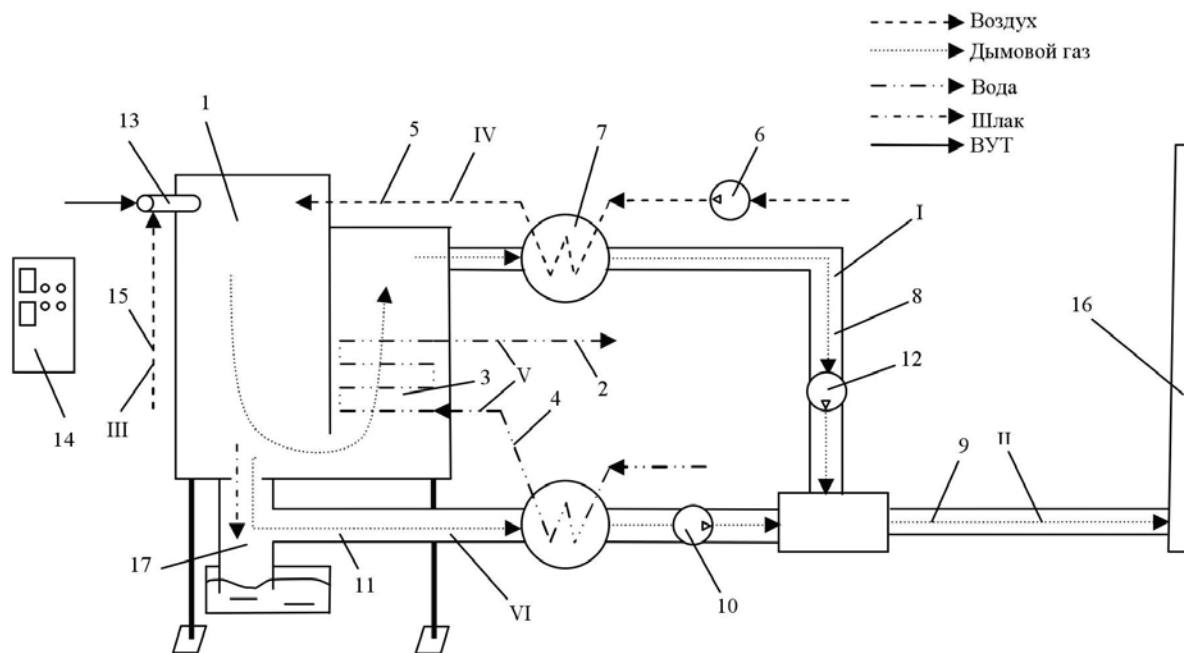


Рис. 1. Компонентка водогрейного котла: 1 – топка котла; 2 – трубопровод воды из котла; 3 – конвективная часть; 4 – трубопровод воды в котел; 5 – газоход для подачи воздуха в котел; 6 – дутьевой вентилятор; 7 – воздухоподогреватель; 8 – короб для измерения состава дымового газа; 9 – общий газоход дымовых газов; 10 – дымосос системы шлакозолоудаления (ШЗУ); 11 – газоход ШЗУ; 12 – дымосос основной; 13 – форсунка; 14 – щит управления; 15 – газоход для измерения расхода сжатого воздуха на распыл ВУТ; 16 – дымовая труба; 17 – выход шлака. Точки измерений: I – состав и температура дымового газа; II – расход дымового газа; III – расход сжатого воздуха на распыл топлива; IV – расход и температура дутьевого воздуха для горения топлива; V – расход и температура воды на входе и выходе из котла; VI – температура и расход газа ШЗУ

Fig. 1. Arrangement of water-heating boiler unit: 1 is the boiler furnace; 2 is the water pipe from boiler; 3 is the convective part; 4 is the water pipe to boiler; 5 is the gas pipe for supplying air to boiler; 6 is the blowing fan; 7 is the air heater; 8 is the box for measuring the flue gas composition; 9 is the total pipe for flue gases; 10 is the exhauster of the system of slag and ash removal (SAR); 11 is the gas pipe of SAR; 12 is the main exhauster; 13 is the nozzle; 14 is the control panel; 15 is the gas pipe to measure the flow of compressed air for coal-water fuel (CWF) spraying; 16 is the chimney; 17 is the slag output. Measuring points: I is the flue gas composition and temperature; II is the flue gas flow rate; III is the compressed air consumption for fuel atomization; IV is the flow and temperature of blast air for fuel combustion; V is the flow rate and water temperature at the inlet and outlet of boiler; VI is the gas temperature and flow for SAR

распыла ВУТ позволяет снизить абразивный износ деталей форсунки при взаимодействии с абразивными компонентами топлива.

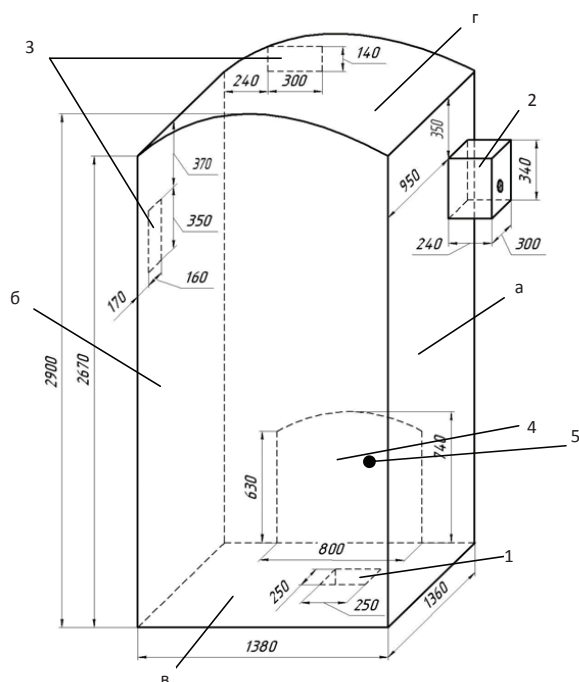


Рис. 2. Схема топки котла (размеры в мм): а) фронтальная стенка топki; б) задняя стенка топki; в, г) боковые стенки топki. 1 – летка; 2 – короб форсунки; 3 – коробка для ввода воздуха из дутьевого вентилятора; 4 – газоход для вывода дымовых газов из топki котла в конвективную часть котла; 5 – место измерения интегральной температуры газов (точка № 10 табл. 7, 8)

Fig. 2. Scheme of boiler furnace (in mm): a) frontal wall of furnace; b) back wall of furnace; c, d) side walls of furnace. 1 is the tap hole; 2 is the nozzle box; 3 are the boxes for air inlet from blowing fan; 4 is the gas pipe for flue gas removal from boiler furnace to convective part; 5 is the measurement point for integral gas temperature (point no. 10 Tables 7, 8)

Исследуемый водогрейный котел характеризуется наличием неэкранированной топki (рис. 2), обмуровка которой состоит из последовательно расположенных слоев огнеупорного кирпича, красного кирпича, теплоизоляции и покрывного материала. В топке имеются два ввода из газоходов для подачи дутьевого воздуха (поз. 3, рис. 2), которые обеспечивают вихревое движение потока смеси топливо–окислитель и позволяют интенсифицировать тепло-массообменные процессы горения. Форсунка для распыла ВУТ располагается на фронтальной стенке топki и направлена в сторону воздушных коробов, расположенных в задней и правой боковой стенках топki. При распыле водоугольного топлива его частицы смешиваются с воздухом, поступающим из воздуховода в правой боковой стенке топki, и движутся далее по направлению к воздушному коробу, расположенному на задней стенке, где подхватываются потоком воздуха. В топке возникает пристеночное движение твердых частиц топлива, что позволяет увеличить

время пребывания частиц топлива в активной зоне горения.

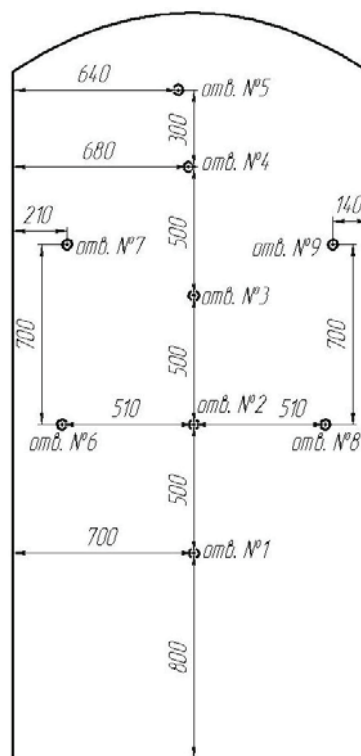


Рис. 3. Схема измерения температур на левой боковой стенке котла (вид изнутри топki, размеры в мм)

Fig. 3. Scheme of temperature measurements on the left side wall of the boiler (inner view of the furnace, in mm)

Подовая часть топki выполнена из огнеупорного кирпича и содержит летку размером 250×250 мм. Отсутствие поверхностей нагрева в топочной части котла способствует адиабатному процессу горения и достижению температуры в топке выше 1300 °С при расчетных режимах работы котла. При таких температурах обеспечивается переход минеральной части топлива в жидкое состояние и ее удаление через летку (поз. 1, рис. 2). Для этого в нижней части котла под топкой имеется водяная ванна, в которую попадают расплавленные продукты золы и шлака и гранулируются. Для удаления золы и шлака из ванны предусмотрено механическое устройство на основе шнека с электроприводом.

Для того чтобы обеспечить устойчивый режим работы котла с жидким шлакозолоудалением, предусмотрен дымосос ШЗУ 7 (рис. 1), который позволяет через летку в топке котла выводить часть дымовых газов. Это предотвращает затвердевание шлака в летке и вертикальном коробе, по которому движется расплав в приемную ванну. Количество дымовых газов, которое проходит через дымосос ШЗУ, регулируется частотным преобразователем. Тепло, образующееся при парообразовании воды во время охлаждения и грануляции шлака, а также теплота дымовых газов утилизируются в теплообменнике. В нем происходит подогрев обратной сетевой воды, поступающей из системы теплоснабжения поселка.

Дымовые газы из циклонной топки удаляются через окно, расположенное в нижней части боковой стенки топки (поз. 4, рис. 2), и далее отдают тепловую энергию теплоносителю в конвективной части котла.

Прогрев топки при розжиге котла из холодного состояния осуществляется подачей через пневматическую форсунку отработанного масла. Розжиг масла производится газовой горелкой, работающей на сжиженном углеводородном газе. После розжига моторного масла температура в топочной части начинает резко повышаться и при достижении 800 °С начинается постепенная подача ВУТ совместно с маслом. В течение 30 минут совместного сжигания масла и ВУТ постепенно снижается количество подаваемого в топку котла масла и увеличивается подача ВУТ, до полного прекращения подачи масла. Время пуска из холодного состояния до рабочего режима работы котла составляет не более 2–3 часов.

Для измерения температуры в топочном объеме предусмотрено 9 отверстий в левой боковой стенке (рис. 3) топки. Через данные отверстия осуществляется ввод датчиков температуры и замер температуры в отдельных точках топочного объема.

Характеристика топлива

Водоугольное топливо приготовлено на основе кека ОФ «Северная» и представляет собой смесь угля марки «К», воды (до 50 %) и флокулянта, применяемого в технологии обогащательной фабрики. Наличие флокулянта в кеке, после его разбавления водой, негативно сказывается на текучести ВУТ, так как он способствует коагуляции и образованию сгустков топлива, приводящих к забиванию канала подачи топлива в форсунке. Решение этой проблемы достигается добавлением в кек реагента-пластификатора в количестве около 0,3 % от общей массы ВУТ и/или путем гомогенизации топлива с помощью его кавитационной обработки на гидродинамическом роторном генераторе кавитации. В качестве реагента-пластификатора применен XP-20N (хромлигнит) компании M-I Drilling Fluids. Технический и элементный анализ кека и химический анализ золы представлен в табл. 1–3.

При опытно-промышленном испытании работы котла контроль и регулирование всех процессов осуществлялись в ручном режиме. Имеется возможность регулировать частотными преобразователями расход воздуха через дутьевой вентилятор, расход дымовых газов через основной дымосос и дымосос ШЗУ, расход водоугольного топлива. Контроль температуры в зоне горения при розжиге котла контролируется термопарами типа ХА, расположенными в чехле из нержавеющей стали и подключенными к вторичным приборам «ОВЕН». При температуре внутри топки выше 1100 °С измерения проводили термопарой типа ПР. Погрешность измерения температур составляла не более ±1,5 %. Температура в точке № 10 (рис. 2) соот-

ветствует интегральным значениям теплового потока дымовых газов на выходе из топки котла и входе в конвективную часть. Значение данной температуры получено после усреднения нескольких измерений в различных точках сечения выходного окна.

Таблица 1. Результаты технического анализа кека

Table 1. Results of cake technical analysis

Топливо Fuel	W	A ^d	V ^{daf}	Q _{s,v} ^d	Q
	%			ккал/кг	
Кек «К», состав № 1 Cake «K», composition № 1	56,05	18,19	30,66	6692	2530
Кек «К», состав № 2 Cake «K», composition № 2	50,86	22,41	28,86	6439	2778
Кек «К», состав № 3 Cake «K», composition № 3	50,06	21,50	28,76	6570	2804

Таблица 2. Результаты элементного анализа кека

Table 2. Results of cake elemental analysis

Топливо Fuel	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S _t ^d
	%			
Кек «К», состав № 1 Cake «K», composition № 1	85,05	4,845	2,51	0,570
Кек «К», состав № 2 Cake «K», composition № 2	83,62	4,397	0,01	0,522
Кек «К», состав № 3 Cake «K», composition № 3	82,80	4,289	0,01	0,493

Таблица 3. Элементный анализ золы фильтр-кека

Table 3. Elemental analysis of filter-cake ash

Топливо Fuel	Массовая доля компонента золы, % Mass fraction of ash component, %									
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Кек «К» Cake «K»	1,76	3,03	19,76	57,11	0,25	2,75	4,09	3,03	1,10	7,08

Расходы воздуха и дымового газа были определены с помощью стандартизированной трубки Пито–Прандтля и известных сечений труб и корбов. Расход воздуха на распыл водоугольного топлива определен с помощью счетчика сжатого воздуха KROHNE H250. Погрешность измерения составляла не более ±2,5 % от измеряемого значения.

Расход воды, циркулирующей в котле, измеряли портативным ультразвуковым расходомером Portaflow 220. Погрешность измерений составляла не более ±3 % от измеряемой величины. Температуру сетевой воды определяли относительно показаний инфракрасного пирометра С-300 «Фаворит», внесенного в государственный реестр средств измерений (№ 19642–03), с помощью которого измеряли температуру поверхности трубопровода. Погрешность измерения составляла не более ±1,5 % от измеряемой величины.

Результаты измерений и обсуждение

На начальном этапе была исследована динамика изменения характеристик котла в течение началь-

ных 300 минут работы котла, в зависимости от вида и расхода топлива и времени. В этом эксперименте температура измерялась только датчиком № 1 в районе расположения форсунки (рис. 2). На рис. 4, а, б, в последовательно показан характер изменения температуры в топке и содержание CO и O₂ в отходящих газах. Здесь можно выделить три этапа. На первом этапе (первые 30 мин.) в топку поступало только печное топливо с постоянным расходом 100 кг/ч. Как видно, температура очень быстро поднялась до высоких значений (1000–1100 °C). Содержание CO в отходящих газах (рис. 4, б) сначала приняло очень высокое значение ($n=3500$ ppm), но потом стало плавно уменьшаться, а содержание кислорода (рис. 4, в) практически сразу установилось близким к постоянному значению, что говорит о достаточно надежном выгорании печного топлива даже в холодной топке. После 30 мин работы котла дополнительно к печному топливу добавлялся ВУТ. В течение следующих 30 мин. расход ВУТ оставался постоянным (340 кг/ч), а расход печного топлива поэтапно (с шагом в 10 мин) уменьшался сначала до 40 кг/ч, затем до 20 кг/час, и далее до нуля. За это время температура в топке (датчик № 1) продолжала неуклонно подниматься, содержание CO в отходящих газах, сначала резко подскочив до высоких значений (3500 ppm), потом опустилось до 180 ppm, а содержание кислорода, тоже несколько увеличившись, затем опустилось до 8,6 %. Через один час после начала работы котел переведен полностью на ВУТ. После перевода на ВУТ температура T1 упала на 200 градусов, а затем медленно стала увеличиваться и только через полтора часа достигла устойчивого значения в 1100 градусов. Содержание CO снова резко подскочило, а затем за 25 мин уменьшилось до 12 ppm и на этом остановилось. Содержание кислорода на третьем этапе запуска котла оставалось практически постоянным, равным 8,5 %.

После полутора часов работы котла от начала запуска, в течение следующих двух часов при постоянном расходе топлива в 340 кг/час характеристики котла по T1, CO, и O₂ стабилизировались.

По достижении температуры T2=1300–1400 °C расплавленные шлаковые массы сползают через летку в днище камеры сжигания в специальную емкость с водой и затем, после их затвердевания, они удалялись механическим путем.

Таким образом, эксперименты показали, что примерно в течение полутора часов данный котел может быть запущен из холодного состояния в рабоче.

В последующих испытаниях котла с подробным измерением температурных полей в топке и других параметров работы котла запуск котла осуществлялся примерно по той же схеме.

Измерения состава уходящих дымовых газов за котлом производились для шести режимов работы при различных расходах ВУТ газоанализатором Testo 350 XL, включенным в государственный реестр средств измерений.

Как было сказано выше, воздух для поддержания процесса горения подавался как через форсунку, так и дутьевым вентилятором в верхнюю часть топки правой боковой и задней стенок. Массовые расходы окислителя через форсунку и дутьевым вентилятором, а также общий расход приведены в табл. 4.

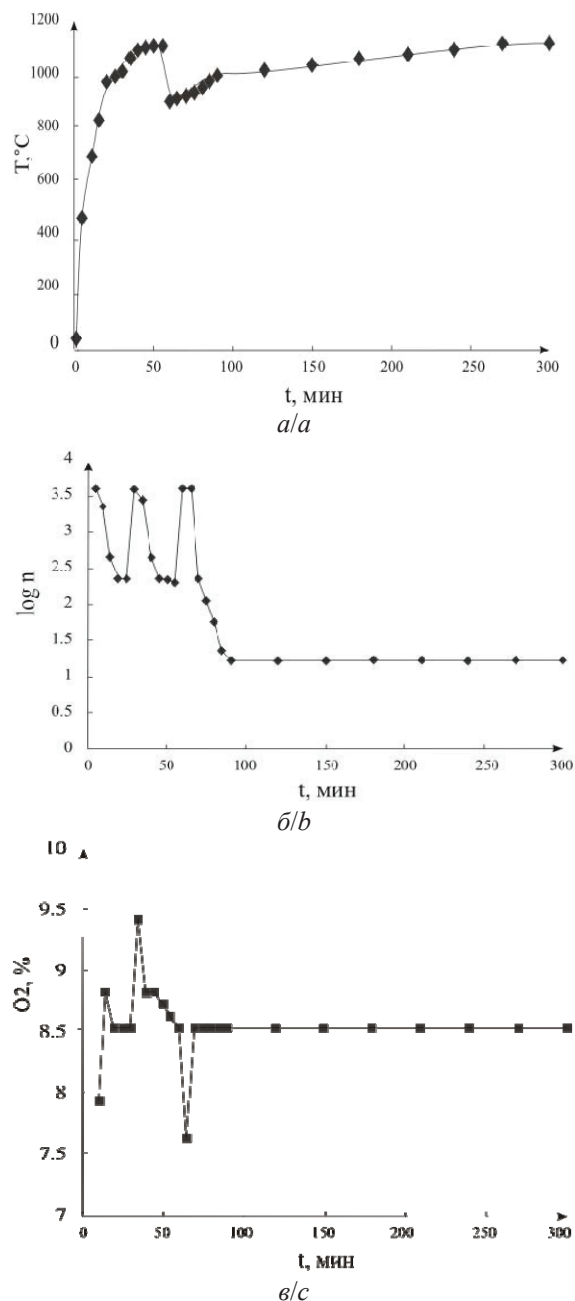


Рис. 4. а) динамика температурного режима в топке вблизи форсунки (термопара T1); б) изменение содержания CO в отходящих газах на стадии запуска котла; в) изменение содержания кислорода в отходящих газах на стадии запуска котла

Fig. 4. а) dynamics of temperature regime in the furnace near the nozzle (thermocouple T1); б) change in CO content in flue gases at the stage of boiler launch; в) change in oxygen content in flue gases at the stage of boiler launch

Таблица 4. Расходные характеристики топлива и окислителя
Table 4. Metering characteristics of fuel and oxidizer

№ опыта Experiment no.	Расход воздуха через форсунку G_f Air consumption through nozzle G_f	Расход воздуха через воздушные короба G_d Air consumption through air ducts G_d	Общий расход воздуха G_o Total air consumption G_o	Расход топлива G_t Fuel consumption G_t
	кг/с (н.у.)/kg/s (н.у.)			
1	0,045	0,168	0,213	0,086
2	0,045	0,336	0,381	0,086
3	0,045	0,324	0,369	0,098
4	0,045	0,384	0,429	0,109
5	0,045	0,252	0,297	0,12
6	0,045	0,3	0,345	0,12

Таблица 5. Теоретический расход воздуха
Table 5. Theoretical air flow rate

Состав Composition № 1	Состав Composition № 2	Состав Composition № 3
2,23 кг воздуха/кг топлива kg of air/kg of fuel	2,21 кг воздуха/кг топлива kg of air/kg of fuel	2,31 кг воздуха/кг топлива kg of air/kg of fuel

Теоретический расход воздуха на горение 1 кг топлива для различных составов, рассчитанный по формуле (1), приведен в табл. 5, при н.у.

$$V_0 = \frac{(8/3)C^r + 8H^r + S_o^r - O^r}{100\rho_0 y_0}, \quad (1)$$

где C^r , H^r , S_o^r , O^r – процентное содержание углерода, водорода, серы и кислорода в топливе в пересчете

на рабочее состояние; ρ_0 – плотность кислорода при нормальных условиях; y_0 – объемная доля кислорода в воздухе.

Результаты измерений состава уходящих газов, температуры в топке, недожог углерода в шлаке и другие параметры работы котла сведены в табл. 6.

Для определения режима стабильного жидкого шлакозолоудаления был рассчитан коэффициент плавления золы. Коэффициент плавления золы K_{pl} характеризует интегральную температуру плавления минеральных компонентов топлива. По данным химического анализа золы (табл. 3) был рассчитан коэффициент плавления золы K_{pl} для ВУТ по формуле [20]:

$$K_{pl} = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO + Fe_2O_3},$$

по величине которого производят оценку характера плавления золы: чем больше значение K_{pl} , тем больше тугоплавкость золы. Кек, применяемый в качестве основного компонента ВУТ, имеет коэффициент плавления $K_{pl}=5,85$. Таким образом, как следует из [20], температура начала жидкоплавкого состояния для минеральной части используемого ВУТ находится в пределах 1320–1350 °С. Представленные аналитические результаты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными по определению плавкостных характеристик золы (табл. 7). В связи с этим режим жидкого шлакоудаления используемого в исследованиях ВУТ возможен при температурах в топке выше 1330 °С.

Таблица 6. Основные параметры процесса при различных режимах работы котла
Table 6. The main parameters of the process under different operation boiler regimes

Параметр Parameter	Состав/Composition							
	№ 1		№ 2		№ 3			
	Опыт/Experiment							
	1	2	3	4	5	6		
Расход топлива G_t , кг/с (кг/ч)/Fuel consumption kg/s (kg/h)	0,086	(309,6)	0,097	(349,2)	0,109	(392,4)	0,12	(432)
Коэффициент избытка окислителя, α /Excess oxidizer coefficient	1,12	2,00	1,70	1,78	1,07	1,25		
CO ₂ , %	7,38	7,22	7,23	6,20	10,75	9,7		
CO, ппм/ppm	65	35	61	139	245	220		
H ₂ , ппм/ppm	9	6	13	23	38	39		
NO, ппм/ppm	85	85	83	77	98	104		
NO ₂ , ппм/ppm	0	0,41	0,6	0,2	1,1	0,4		
ΣNO _x , ппм/ppm	85	85,41	83,6	77,2	99,1	104,4		
SO ₂ , ппм/ppm	97	34	62,0	110	88	154		
Температура дымового газа после конвективной части T_g , °C Temperature of flue gas after convective part T_g , °C	282,1	265,4	309	284,4	305,2	281		
Температура дымовых газов из топки котла/ ср. по ТП., °C Furnace flue gas temperature/average for thermocouple	–/1152	1137/1106	1134/1121	1225/1139	1378/–	1412/–		
Доля горючих веществ в шлаке $C_{ост}$, % Share of combustible substances in slag	43,35	19,11	6,81	9,04	2,08	1,13		
Тепловая напряженность на ед. площади сечения q_f , МВт/м² Thermal tension per unit cross-sectional area MW/m²	0,465	0,510	0,576	0,647	0,719	0,719		

Таблица 7. Результаты анализа плавкостных характеристик золы

Table 7. Results of analysis of ash melting characteristics

Определяемый показатель Determined indicator	Нормативный документ Normative document	Результат анализа Analysis result
Температура деформации DT_{cp} Deformation temperature	°C ГОСТ/SS 32978–2014	1223
Температура сферы ST_{cp} Sphere temperature		1258
Температура полусферы HT_{cp} Hemisphere temperature		1263
Температура растекания FT_{cp} Flow temperature		1330

По данным табл. 6 первые четыре промышленных испытания работы котла были проведены при интегральной температуре на выходе из топки до 1320°C , а пятый и шестой опыт проведены при температуре выше 1320°C .

Данные табл. 6 показывают, что коэффициент избытка воздуха изменялся для режима твердого шлакоудаления в пределах 1,1–2,0, а для режима жидкого удаления – 1,1–1,25. Для имеющихся данных режима твердого шлакоудаления интегральная температура на выходе из топки удовлетворительно коррелирует с приведенной тепловой напряженностью (тепловая напряженность, рассчитанная на теоретический расход окислителя, умноженная на коэффициент избытка воздуха).

Для режима жидкого шлакоудаления интегральная температура также прямо пропорционально зависит от приведенной тепловой напряженности в топке.

Можно отметить, что концентрация диоксида углерода в дымовых газах, измеренная после конвективной части газоанализатором Testo 350 XL, при температурах в топке до 1320°C имела значения от 6,2 до 7,4 %, а при температурах выше 1320°C принимала повышенные значения: от 9,7 до 10,75 %. Анализ показал, что концентрация диоксида углерода в выбрасываемых дымовых газах не превышает содержания CO_2 в дымовых газах энергетических котлов с жидким шлакоудалением (8–12 %).

При жидком шлакоудалении недожог в шлаке составил около 2 %, а при температурах менее 1320°C в опытах № 1–4 остаток углерода в шлакозольных отходах изменялся довольно в широком диапазоне: от 6,81 до 43,35. Опыт № 1 был проведен с влажностью ВУТ 56 %, а опыты № 2–4 – с влажностью 51 %. Средняя температура в топке по показаниям термопар в этих 4-х опытах была практически одинаковой – $1106\text{--}1152^{\circ}\text{C}$, т. е. отличие составляло около 4 %. Высокий остаток углерода в шлакозольных отходах в опыте № 1, вероятно, связан с высокой влажностью ВУТ и низким коэффициентом избытка ($\alpha=1,12$) воздуха. Второй опыт был проведен при таком же расходе, как в первом,

но с большей теплотворной способностью ВУТ на рабочее состояние. Незначительно увеличенная тепловая напряженность положительно повлияла на снижение недожога в шлаке до 19 %. Третий и четвертый опыты были проведены при большей тепловой напряженности 0,6–0,65 МВт/м², и это сказалось на значительном снижении недожога шлакозольных отходов до 6–9 %.

Отметим, что исследуемый котел, работающий в режиме жидкого шлакоудаления, выделяет шлакозольные отходы с содержанием углерода, сопоставимым с энергостанциями большой мощности (МВт). Авторами получены данные по недожогу в расплавленных шлаках некоторых энергетических станций Кузбасса, которые варьируются в пределах от 0,2 до 4,8 %, а в образцах золы уноса после хвостового теплообменника 2,6–4,9 %.

Из табл. 6 следует (опыт № 2–4), что интегральная температура дымовых газов на выходе из топки котла в конвективную часть выше, чем температура в объеме котла. Это объясняется тем, что в подовой части котла происходит интенсивное горение угольных частиц и размягченного шлака с большим остатком углерода. При этом теплота горения углерода, находящегося в подовой части, передается дымовым газам, и они дополнительно нагреваются непосредственно перед выходом из топки. Наибольшее возрастание температуры произошло в опыте № 4 в связи с более высокой тепловой напряженностью.

Особое внимание уделено измерению концентрации в дымовых газах оксида и диоксида азота при различных температурах процесса горения в топке. Известно, что диоксид азота значительно токсичнее оксида азота. В режиме твердого шлакоудаления при средней температуре в топке 1130°C в дымовых газах содержится 82,5 ппм оксида азота и около 0,3 ппм диоксида азота. При повышении температуры процесса до 1400°C в составе дымовых газов этих газов около 100 и 0,7 ппм, соответственно.

Энергетические котлы, работающие на пылеугольном топливе с жидким шлакоудалением, имеют в среднем содержание соответствующих компонентов в выбрасываемых дымовых газах 555 и 45 ппм. Таким образом, выбросы оксидов азота при сжигании водоугольного топлива из исследуемого котла с дымовыми газами меньше более чем в 5 раз. Низкое содержание оксидов при сжигании ВУТ по сравнению с сжиганием пылеугольного топлива связано, вероятно, с присутствием в процессе горения большого содержания водяных паров, которые при температурах более 1200°C подвержены диссоциации.

Выбросы оксидов серы в дымовых газах зависят от многих факторов, начиная от параметров процесса и заканчивая содержанием серы в органической части угля и горючей неорганической части, например, в виде пирита. Для уменьшения выбросов сернистых соединений следует готовить топливо к сжиганию, вводя различные серопогло-

щающие агенты, которые в процессе горения переводят горючую серу в минеральную часть, связывая ее.

Для каждого режима работы котла были проведены измерения температуры внутри циклонной топки в различных точках. Для характерного установившегося режима работы котла (состав ВУТ № 2, опыт 3) измеренные температуры внутри топки представлены в табл. 8. Измерения температуры в топке осуществляли согласно заранее известным расстояниям, тарированным относительно внутренней части боковой стенки и оси симметрии топки, расположенной на расстоянии 0,7 м от боковой стенки. Точка в центре топки котла соответствовала 0,0 по относительной координате ($X=l/L$), а на боковой стенке – 1,0.

Таблица 8. Температуры в топке котла, °C (состав ВУТа № 2, опыт 3)

Table 8. Temperatures in the boiler furnace, °C (CWF composition No. 2, experiment 3)

Относительная координата X Relative coordinate X	Номер отверстия в схеме измерения температуры Number of hole in the temperature test circuit									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,9	1106	1093	990	1078	1085	1040	1079	1115	917	1134
0,6	1153	1117	1051	1102	1104	1061	1103	1150	1084	
0,3	1186	1166	1135	1137	1141	1121	1146	1207	1175	
0,0	1190	1177	1157	1131	1116	1146	1167	1227	1204	

Для характерного установившегося режима работы котла (состав ВУТ № 3, опыт 6) измеренные температуры внутри топки представлены в табл. 9.

Таблица 9. Температуры в топке котла, °C (состав ВУТа № 3, опыт 4)

Table 9. Temperatures in the boiler furnace, °C (CWF composition No. 3, experiment 4)

Относительная координата X Relative coordinate X	Номер отверстия в схеме измерения температуры Number of hole in the temperature test circuit									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,7	1405	1403	1407	1373	1365	1414	1377	1412	1027	1412

В соответствии с полученными данными, можно наблюдать следующее распределение температуры газовых потоков внутри топки. Наименьшая измеренная температура находится на уровне ввода вторичного воздуха для горения напротив воздушного короба (точка измерений № 9) в боковой стенке (рис. 2, 3). По результатам измерений наблюдается увеличение температуры от точки измерений № 5 к точке № 1 (сверху вниз). Так как распыл топлива осуществляется в верхней части котла, то соответственно частицы топлива движутся по спиралевидной траектории сверху вниз. Твердые частицы при этом проходят стадии разогрева, испарения воды, горения при выделении летучих

веществ и коксового остатка. В связи с этим наиболее полное выгорание органической массы водоугольного топлива, а также летучих веществ, наблюдается вблизи пода топки перед выходом дымовых газов в конвективную часть.

Следует отметить, что при работе котла расплавленные частицы шлака налипают на внутренние стенки камеры сжигания и затвердевают. В результате стенки покрываются тонким слоем (3–4 мм) стекловидного продукта шоколадного цвета. Этот слой играет определенную положительную роль: он повышает теплоизоляцию стенок камеры сжигания и защищает стенки от абразивного износа.

Заключение

Представленные результаты испытания водогрейного котла, работающего на ВУТ, являются первичными данными, по которым в дальнейшем будут проведены широкомасштабные опытно-промышленные испытания. По результатам этих испытаний станет возможным решить несколько вопросов, среди которых:

- оптимизация режимов пуска и останова котла, имеющего циклонную топку и позволяющего работать в режиме как жидкого, так и твердого шлакозолоудаления;
- составление тепловой карты работы котла при различных режимах в зависимости от требуемой нагрузки;
- обеспечение безаварийной и надежной работы всех машин и механизмов, ответственных за подготовку, подачу и стабильное сжигание ВУТ;
- организация автоматизированной системы управления с минимальным присутствием обслуживающего персонала;
- проведение испытаний работы котла при совместном сжигании ВУТ и различных органических добавок, например отработанного моторного масла.

Выводы

1. Конструкция котла обладает оригинальными конструктивными решениями (вертикальная циклонная топка прямоугольного поперечного сечения, возможность жидкого шлакозолоудаления и др.), которые могут быть использованы для создания линейки однотипных энергоустановок различной тепловой мощности.
2. Проведены опытно-промышленные испытания водогрейного котла на ВУТ, и получена первичная информация об основных рабочих параметрах котла, которая позволяет провести верификацию метода математического моделирования тепло-массообменных процессов, происходящих при горении водоугольного топлива.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по Соглашению о субсидии № 14.607.21.0150 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60716X0150)

Номенклатура

- W^a – влага топлива в рабочем состоянии, %;
- A^d – зольность топлива в сухом состоянии, %;
- V^{daf} – количество летучих веществ, определенное для сухого беззольного состояния топлива, %;
- $Q_{s,v}^a$ – высшая теплота сгорания аналитической пробы топлива при постоянном объеме, ккал/кг;
- Q^r – низшая теплота сгорания пробы топлива на рабочее вещество, ккал/кг;
- C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} – содержание химических элементов топлива в пересчете на сухое беззольное состояние, %;
- S_i^d – общая сера топлива в пересчете на сухое состояние, %;
- α – коэффициент избытка окислителя в топке котла;
- T_g – температура дымовых газов после конвективной части котла, °C;

- K_{pl} – коэффициент плавления золы;
- X – относительная координата при измерения температуры внутри предтопка котла;
- G_f – расход воздуха через форсунку, кг/с (н.у.);
- G_d – расход воздуха через воздушные короба, кг/с (н.у.);
- G_o – общий расход воздуха в топку, кг/с (н.у.);
- G_t – расход топлива, кг/с;
- C^r , H^r , S_o^r , O^r – процентное содержание горючих элементов топлива в пересчете на рабочее состояние;
- ρ_0 – плотность кислорода при н.у.;
- y_0 – объемная доля кислорода в воздухе;
- q_f – тепловая напряженность на ед. площади сечения;
- C_{ost} – доля горючих веществ в шлаке;
- ТП – термоэлектрический преобразователь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственная программа Российской Федерации «Развитие науки и технологий» на 2013–2020 годы. Правительство Российской Федерации, Распоряжение от 20 декабря 2012 г. № 2433-р.
2. Kontorovich A.E., Erov M.I., Eder L.V. Long-term and medium term scenarios and factors in world energy perspectives for the 21st century // *Russian Geology and Geophysics*. – 2014. – V. 55. – № 5–6. – P. 534–543.
3. The global carbon budget 1959–2011 / C. Le Quéré et al. // *Earth Syst. Sci. Data*. – 2013. – V. 5. – № 1. – P. 165–185.
4. Khalilpour R., Abbas A. HEN optimization for efficient retrofitting of coal-fired power plants with post-combustion carbon capture // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2011. – № 5. – P. 189–199.
5. Influence of coal quality on combustion behaviour and mineral phases transformations / V. Mishra et al. // *Fuel*. – 2016. – V. 186. – P. 443–455.
6. Омарова Б.А. Экономическая эффективность повышения качества угольного топлива для тепловых электростанций Казахстана // *Горный журнал*. – 2008. – № 6. – С. 49–51.
7. Pena B., Bartolome C., Gil A. Analysis of thermal resistance evolution of ash deposits during co-firing of coal with biomass and coal mine waste residues // *Fuel*. – 2017. – V. 194. – P. 357–367.
8. Pilot-scale investigation on slurring, combustion, and slagging characteristics of coal slurry fuel prepared using industrial waste liquid / L. Jianzhong et al. // *Applied Energy*. – 2017. – V. 115. – P. 309–319.
9. Co-firing of oil sludge with coal–water slurry in an industrial internal circulating fluidized bed boiler / L. Jianguo et al. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 167. – P. 817–823.
10. Делягин Г.Н., Давыдова И.В. Сжигание твердого топлива в виде водоугольных суспензий. – М.: ЦНИИУголь, 1969. – 49 с.
11. Производство и использование водоугольного топлива / В.Е. Зайденварг, К.Н. Трубецкой, В.И. Мурко, И.Х. Нехороший. – М.: Изд-во Академии горных наук, 2001. – 176 с.
12. Сжигание каменного угля в виде водоугольной суспензии в котлах малой мощности / Л.И. Мальцев, И.В. Кравченко, С.И. Лазарев, Д.А. Лапин // *Теплоэнергетика*. – 2014. – № 7. – С. 25–29.
13. Мосин С.И., Морозов А.Г., Делягин Г.Н. Российский опыт внедрения промышленной технологии производства водоугольного топлива // *Новости теплоснабжения*. – 2008. – № 9. – С. 22–28.
14. Плотников В.П. Экономическое обоснование внедрения выемочных комбайнов с гидроприводом исполнительных органов для добычи крупного угля // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2006. – № 3. – С. 49–53.
15. Recycling combustion ash for sustainable cement production: a critical review with data-mining and time-series predictive models / Yu Wang et al. // *Construction and building materials*. – 2016. – V. 123. – P. 673–689.
16. Антипенко Л.А. Перспектива внедрения новой технологии выемки и обогащения шламов отстойников углеобогабатительных фабрик // *Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности: Труды междунар. конф.* – Кемерово, 1999. – С. 82–83.
17. Морозов А.Г. Практические результаты измерения выбросов от сжигания ВУТ // *Экологический вестник России*. – 2014. – № 5. – С. 20–25.
18. Устройство для сжигания водоугольного топлива (Варианты): пат. Рос. Федерация № 2518754; заявл. 29.08.2012; опубл. 10.06.2014, Бюл. № 16. – 16 с.
19. Пневматическая форсунка (Варианты): пат. Рос. Федерация № 2523816; заявл. 22.01.2013; опубл. 27.07.2014, Бюл. № 21. – 10 с.
20. Козлов В.А. Влияние химического состава золы углей на технологические свойства кокса // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2012. – № 55. – С. 231–237.

Поступила 21.09.2017 г.

Информация об авторах

Алексеев С.В., доктор физико-математических наук, академик, заведующий отделом Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН; Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

Мальцев Л.И., доктор технических наук, главный научный сотрудник лаборатории многофазных систем Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН.

Богомолов А.Р., доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории проблем тепломассопереноса Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН.

Чернецкий М.Ю., кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории физических основ энергетических технологий Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН.

Кравченко И.В., директор ООО «Корпорация ПРОТЭН».

Кравченко А.И., инженер лаборатории многофазных систем Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН.

Лапин Д.А., старший преподаватель кафедры теплоэнергетики Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева.

Шевырёв С.А., кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры автоматизации теплоэнергетических процессов Энергетического института Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Лырчиков С.Ю., кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры автоматизации теплоэнергетических процессов Энергетического института Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 662.7

RESULTS OF PILOT-OPERATING COMBUSTION OF COAL-WATER FUEL IN A LOW-CAPACITY HOT WATER BOILER

Sergey V. Alekseenko^{1,4},
aleks@itp.nsc.ru

Leonid I. Maltsev¹,
Maltzev@itp.nsc.ru

Aleksandr R. Bogomolov¹,
barom@kuzstu.ru

Mikhail Yu. Chernetskiy¹,
micch@yandex.ru

Igor V. Kravchenko²,
79537790844@yandex.ru

Anton I. Kravchenko¹,
79994501987@yandex.ru

Dmitriy A. Lapin³,
dmitry-skek@mail.ru

Sergey A. Shevyrev⁴,
shevyrev@tpu.ru

Sergey Yu. Lyrshchikov⁴,
lyrshchikov@tpu.ru

¹ Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS,
1, Ac. Lavrentiev avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

² PROTEN Corporation,
3, Tvardovsky street, Novosibirsk, 630068, Russia.

³ Gorbachev Kuzbass State Technical University,
28, Vesennaya street, Kemerovo, 650000, Russia.

⁴ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the work is proved by considerable prospects (environmental, energy, economic and other) of using coal-water fuel as the primary fuel for boilers of different capacities.

The aim of the research is to study the thermal and environmental performance of boiler in different regimes, providing both dry and liquid slag removal. Investigation of thermal characteristics involves an experimental study of temperature distributions in the boiler furnace for further construction of mathematical models of coal-water fuel combustion and search for optimal regime parameters.

The methods include experimental studies of combustion of coal-water fuel, prepared on the basis of flotation product (cake) after enrichment of coal of grade «K», using a pilot sample of the boiler unit. Experimental studies were carried out by various (thermocouples, pyrometer, gas analyzer) instruments with low measurement error.

Results. Experimental data on temperature distributions in the boiler furnace were obtained for further modeling of coal-water fuel combustion; flue gas composition was measured for different operation regimes; boiler operation and data on the baseline characteristics of fuel were analyzed.

Conclusions. The promising design of the boiler unit, which can work at dry and liquid slag removal, was studied. Primary the data were obtained for modeling heat and mass transfer processes at combustion of coal-water fuel, prepared on the basis of coal tailings. The results obtained on measuring the flue gas emissions indicate the prospects of using the coal-water fuel as an alternative to the traditional fuels, such as coal and oil.

Key words:

Boiler, water-coal fuel, emissions, air nozzle, cyclone burner, flare-droplet burning, waste coal.

The research was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation by Grant agreement no. 14.607.21.0150 (project unique identifier RFMEFI60716X0150).

REFERENCES

1. Gosudarstvennaya programma Rossiyskoy Federatsii «Razvitie nauki i tekhnologii» na 2013–2020 gody. Pravitelstvo Rossiyskoy Federatsii, Rasporuyazhenie ot 20 dekabrya 2012 g. № 2433-r [State program of Russian Federation «Development of science and technology» for 2013–2020. Government of Russian Federation, resolution no. 2433-r from 20 December 2012].
2. Kontorovich A.E., Epov M.I., Eder L.V. Long-term and medium term scenarios and factors in world energy perspectives for the 21st century. *Russian Geology and Geophysics*, 2014, vol. 55, no. 5–6, pp. 534–543.
3. Le Quéré C. The global carbon budget 1959–2011. *Earth Syst. Sci. Data*, 2013, vol. 5, no. 1, pp. 165–185.
4. Khalilpour R. HEN optimization for efficient retrofitting of coal-fired power plants with post-combustion carbon capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, no. 5, pp. 189–199.
5. Mishra V. Influence of coal quality on combustion behaviour and mineral phases transformations. *Fuel*, 2016, vol. 186, pp. 443–455.
6. Omarova B.A. Ekonomicheskaya effektivnost povysheniya kachestva ugolnogo topliva dlya teplovykh elektrostantsiy Kazakhstana [Economical effectiveness of improving the quality of coal fuel for thermal power stations of Kazakhstan]. *Gorny zhurnal*, 2008, no. 6, pp. 49–51.
7. Pena B. Analysis of thermal resistance evolution of ash deposits during co-firing of coal with biomass and coal mine waste residues. *Fuel*, 2017, vol. 194, pp. 357–367.
8. Jianzhong L. Pilot-scale investigation on slurrying, combustion, and slagging characteristics of coal slurry fuel prepared using industrial waste liquid. *Applied Energy*, 2017, vol. 115, pp. 309–319.
9. Jianguo L. Co-firing of oil sludge with coal–water slurry in an industrial internal circulating fluidized bed boiler. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 167, pp. 817–823.
10. Delyagin G.N., Davydova I.V. *Szhiganiye tverdogo topliva v vide vodougolnykh suspenziy* [Combustion of solid fuel in the form of coal water suspension]. Moscow, TsNIEI Ugol Publ., 1969. 49 p.
11. Zaydenvarg V.E. *Proizvodstvo i ispolzovanie vodougolnogo topliva* [Production and usage of coal water fuel]. Moscow, Mining Sciences Academy Publ., 2001. 176 p.
12. Maltsev L.I. Szhiganiye kamennogo uglya v vide vodougolnoy suspenzii v kotlakh maloy moshchnosti [Combustion of black coal in the form of coal-water slurry in low-capacity boilers]. *Teploenergetika*, 2014, no. 7, pp. 25–29.
13. Mosin S.I. Rossiyskiy opyt vnedreniya promyshlennoy tekhnologii proizvodstva vodougolnogo topliva [Russian experience in industrial implementation of coal-water fuel production technology]. *Novosti teplosnabzheniya*, 2008, no. 9, pp. 22–28.
14. Plotnikov V.P. Ekonomicheskoe obosnovanie vnedreniya vyemochnykh kombaynov s gidroprivodom ispolnitelnykh organov dlya dobychi krupnogo uglya [Economic feasibility of implementing coal-mining harvesters with hydraulic actuators for mining large coal]. *Gorny informatsionno-analiticheskiy byulleten*, 2006, no. 3, pp. 49–53.
15. Wang Yu. Recycling combustion ash for sustainable cement production: a critical review with data-mining and time-series predictive models. *Construction and building materials*, 2016, vol. 123, pp. 673–689.
16. Antipenko L.A. Perspektiva vnedreniya novoy tekhnologii vyemki i obogashcheniya shlamov otstoynikov ugleobogatitelnykh fabrik [Prospects of implementation of new technologies of extraction and enrichment of sludge settling tanks of coal preparation plants]. *Energeticheskaya bezopasnost Rossii. Novye podhody k razvitiyu ugolnoy promyshlennosti. Trudy mezhdunarodnoy konferentsii* [Energy safety in Russia. New approaches to development of coal industry: International Conference Proc.]. Kemerovo, 1999. pp. 82–83.
17. Morozov A.G. Prakticheskie rezultaty izmereniya vybrosov ot szhiganiya VUT [Practical results of emission measurements during coal water fuel combustion]. *Ekologicheskiy vestnik Rossii*, 2014, no. 5, pp. 20–25.
18. Alekseenko S.V., Maltsev L.I., Kravchenko I.V., Kravchenko A.I., Kartashova L.V. *Ustroystvo dlya szhiganiya vodougolnogo topliva (Varianty)* [The device for burning coal water fuel (Variants)]. Patent RF, no. 2518754, 2014.
19. Alekseenko S.V., Maltsev L.I., Kravchenko I.V., Kravchenko A.I. *Pnevmaticheskaya forsunka (Varianty)* [The pneumatic atomizer (Variants)]. Patent RF, no. 2523816, 2014.
20. Kozlov V.A. Vliyaniye khimicheskogo sostava zoly ugley na tekhnologicheskie svoystva koksa [Influence of coal ash chemical composition on technological properties of coke]. *Gorny informatsionno-analiticheskiy byulleten*, 2012, no. 55, pp. 231–237.

Received: 21 September 2017.

Information about the authors

Sergey V. Alekseenko, Dr. Sc., academician, head of the department, Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS; National Research Tomsk Polytechnic University.

Leonid I. Maltsev, Dr. Sc., chief researcher, Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS.

Aleksandr R. Bogomolov, Dr. Sc., leading researcher, Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS.

Mikhail Yu. Chernetskiy, Cand. Sc., senior researcher, Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS.

Igor V. Kravchenko, director, PROTEN Corporation.

Anton I. Kravchenko, engineer, Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS.

Dmitriy A. Lapin, senior lecturer, Gorbachev Kuzbass State Technical University.

Sergey A. Shevyrev, Cand. Sc., researcher, National Research Tomsk Polytechnic University.

Sergey Yu. Lyrshchikov, Cand. Sc., senior researcher, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 622.276.6

ПРИМЕНЕНИЕ НЕФТЕРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

Манжай Владимир Николаевич^{1,2},
mang@ipc.tsc.ru

Поликарпов Александр Вячеславович¹,
polikarpov93@gmail.com

Рождественский Евгений Александрович²,
rea876@ipc.tsc.ru

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

² Институт химии нефти СО РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

Актуальность работы. В настоящее время непрерывно растет доля новых месторождений в Западной и Восточной Сибири, которые находятся на начальной стадии освоения. Месторождения часто имеют сложную неоднородную структуру с трудноизвлекаемыми запасами, поэтому для их эффективной разработки необходимо применять совершенно новые подходы, в том числе и улучшать уже существующие методы увеличения нефтеотдачи.

Цель работы: экспериментальная проверка новой технологии с применением нефтерастворимых полимеров и сравнение её с технологией, основанной на использовании водорастворимых полимеров.

Методы исследования: моделирование процесса нефтевытеснения на установке насыпного принципа действия SAP-700 с двумя параллельно работающими колонками; газовый метод определения фильтрационно-емкостных свойств породы; определение вязкости нефти и нефтевытесняющих флюидов с помощью ротационного вискозиметра Rheotest RV 2.1 при различной температуре.

Результаты. В лабораторных условиях была разработана и экспериментально подтверждена новая технология проведения полимерного заводнения на раннем этапе разработки с применением нефтерастворимых полимеров. Новая технология позволила увеличить степень выработки запасов в среднем на 30 % по сравнению с существующими методами повышения нефтеотдачи и решить ряд проблем, возникающих при использовании водорастворимых полимеров. Такими проблемами являются замерзание водных растворов полимера в зимнее время и плохая растворимость полимеров в пластовых водах с высоким содержанием солей. Применение новой технологии также позволяет сократить энергозатраты на 25 %.

Ключевые слова:

Повышение нефтеотдачи, нефтерастворимый и водорастворимый полимеры, полимерное заводнение, маловязкая и высоковязкая нефть.

Введение

В настоящее время и в ближайшем будущем одной из основных проблем энергообеспечения в мире является повышение нефтеотдачи пластов [1, 2]. Методы нефтеизвлечения, применяемые на месторождениях в России в настоящее время, позволяют достигнуть коэффициента извлечения нефти в пределах КИН $\approx 0,25-0,43$, что является неприемлемым показателем для страны с высокотехнологическим развитием.

Остаточные запасы, не извлекаемые существующими и промышленно освоенными методами разработки, достигают примерно 57–75 % от первоначальных геологических запасов нефти в недрах (рис. 1) и представляют собой большой резерв увеличения извлекаемых ресурсов с применением методов повышения нефтеотдачи пластов [3–5].

Большинство месторождений на территории Российской Федерации в настоящее время находятся на второй–третьей стадиях разработки, которые характеризуются высокой обводненностью скважинной продукции, обусловленной значительной выработкой запасов [6]. Малая степень извле-

каемости запасов нефти, не вовлечённых в разработку, определяется низкой проницаемостью коллектора и высокой послойной неоднородностью по разрезу продуктивного пласта [7, 8]. Геолого-промысловые исследования показывают, что в результате процесса образования техногенной трещиноватости возникает неконтролируемая и непроизо-



Рис. 1. Показатели степени извлечения нефти

Fig. 1. Wide average oil recovery rates

длительная циркуляция жидкости, что и является одной из причин преждевременного обводнения добывающих скважин, а также способствует образованию не вовлеченных в разработку зон [9–11].

Полимерное заводнение позволяет увеличить коэффициент охвата пласта заводнением благодаря уменьшению подвижности нефтевытесняющего флюида [12, 13]. К тому же данный метод является относительно дешевым и поэтому он получил широкое распространение на месторождениях. Полимерное заводнение позволяет увеличить нефтеотдачу примерно в полтора раза [14, 15]. Однако данный метод увеличения нефтеотдачи имеет ряд недостатков [16]:

- незначительный эффект от закачки раствора полимеров в однородный пласт с маловязкой нефтью;
- малая эффективность на поздней стадии разработки;
- конечный результат зависит от состава и количества солей в пластовых водах, используемых в качестве флюида нефтевытеснения. Резкое снижение эффективности полимерных растворов в условиях высокой минерализации обусловлено тем, что при приготовлении и контакте с пластовыми водами происходит снижение нефтевытесняющей способности вследствие выпадения полимера в осадок;
- невозможность применения водных растворов полимеров при низких температурах окружающей среды вследствие их замерзания.

Экспериментальная часть

Наибольшее влияние на технико-экономические показатели имеют два последних пункта [17, 18]. Для снижения отрицательного эффекта необходимо значительно увеличивать концентрацию раствора полимера, а при низких температурах производить подогрев раствора. Это в свою очередь уменьшает вязкость раствора, что видно из рис. 2, и приводит к необходимости увеличения концентрации раствора, т. е. удорожанию закачиваемого флюида. При этом также наблюдается термическая деструкция полимера и уменьшается эффективность данного метода.

Для решения указанных выше проблем водорастворимый полимер может быть заменен на нефтерастворимый, который не подвержен влиянию высокой минерализации пластовой воды и не замерзает при низких температурах, а также он растворим в любой углеводородной жидкости, включая нефть.

Для проверки сделанной замены одного полимера на другой была проведена серия экспериментов на лабораторной установке SAP-700 с колонками насыпного типа (рис. 3). На установке моделировали и сравнивали нефтевытеснение с использованием оторочек полимерных растворов различной физико-химической природы. В первом и втором экспериментах оторочкой являлся раствор полиакриламида (ПАА) в воде, а в третьем эксперименте

закачиваемой оторочкой был раствор полигексена (ПГ) в нефти. На установке можно проводить одновременную фильтрацию флюида с вязкостью (μ) через две параллельно работающие колонки с различной проницаемостью (k), что позволяет моделировать неоднородный коллектор. Основой для моделируемой среды послужили пластовые жидкости месторождения С и кварцевый песок с различными фракциями в интервале 0,05–0,25 мм.

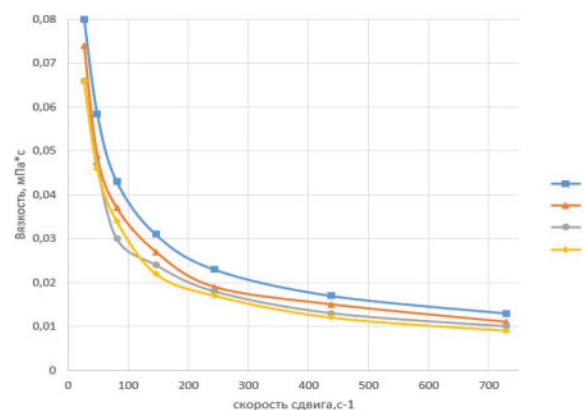


Рис. 2. Зависимость вязкости водного раствора полиакриламида (неньютоновская жидкость) от скорости сдвига при разных температурах: 1) 20; 2) 30; 3) 40; 4) 50 °C

Fig. 2. Dependence of polyacrylamide aqueous solution viscosity (non-Newtonian fluid) on shear rate at different temperatures: 1) 20; 2) 30; 3) 40; 4) 50 °C

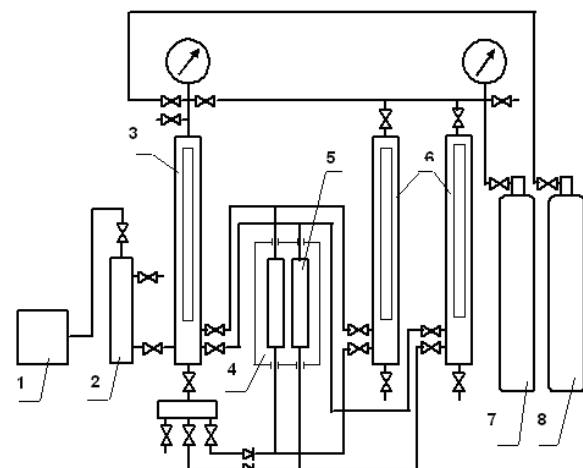


Рис. 3. Схема установки для определения коэффициента вытеснения нефти и изучения фильтрации жидкостей при моделировании пластовых условий: 1 – поршневой насос; 2 – контейнер с композицией; 3 – демпфер-мерник; 4 – термощаф; 5 – колонки с пористой средой; 6 – мерники для нефти и воды; 7, 8 – баллоны с азотом для моделирования пластового давления в колонках

Fig. 3. Scheme of the installation for determining oil displacement coefficient and studying filtration of liquids in simulation of reservoir conditions: 1 is the piston pump; 2 is the container with composition; 3 is the damper-measuring device; 4 is the oven; 5 are the columns with a porous medium; 6 are the measuring points for oil and water; 7, 8 are the cylinders with nitrogen to simulate reservoir pressure in columns

Авторами работы [19] было выдвинуто предположение о низкой эффективности полимерного заводнения на поздней стадии разработки. Нами был проведен базовый эксперимент, в ходе которого было смоделировано месторождение с пропластками, проницаемость которых заметно различалась и составляла 1,392 и 0,355 мкм² соответственно. На первоначальном этапе вытеснение происходило за счет закачки воды, а затем после прорыва воды и снижения добычи нефти была создана оторочка водного раствора ПАА объемом 18,7 мл (27,3 % от общего порового объема двух колонок), что в итоге позволило достичь коэффициента извлечения нефти 70,2 и 17,2 % для высоко- и низкопроницаемой части пласта соответственно.

В ходе второго эксперимента было смоделировано месторождение с пропластками проницаемости 1,343 и 0,343 мкм² соответственно. Начальная нефтенасыщенность высокопроницаемой части составляла 32,6 %, а нефтенасыщенность низкопроницаемой части пласта равнялась 32,5 %. На начальном этапе фильтрации (без предварительной прокачки воды) была создана оторочка раствора полиакриламида объемом 18,9 мл (24,3 % от общего порового объема) с динамической вязкостью водного раствора полиакриламида 35 мПа·с, как и в первом эксперименте. После введения полимерной оторочки нефтевытеснение из обеих колонок продолжали последующей закачкой воды. Результаты проведенного эксперимента представлены на рис. 4.

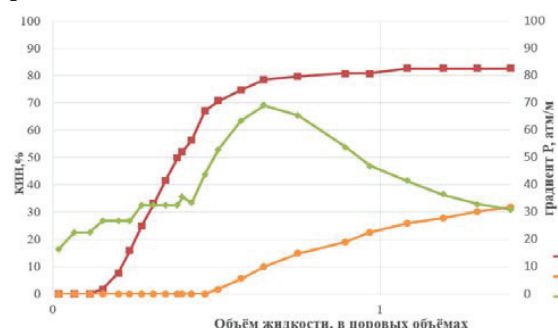


Рис. 4. Зависимость градиента давления и коэффициента извлечения нефти (КИН) от объема прокачанного флюида с оторочкой ПАА, введенной на ранней стадии: 1 – КИН 1; 2 – КИН 2; 3 – градиент давления

Fig. 4. Dependence of pressure gradient and oil recovery factor (EOR) on the volume of the pumped fluid with the PAA rim: 1 is the EOR 1; 2 is the EOR 2; 3 is the pressure gradient

Из рис. 4 видно, что скорость фильтрации через высокопроницаемую часть пласта в соответствии с законом Дарси $U = \left(\frac{k}{\mu}\right) \left(\frac{\Delta P}{L}\right)$ значительно превышает скорость фильтрации через низкопроницаемую часть, и поэтому на первом этапе наблюдается значительное увеличение КИН 1-й колонки по сравнению с КИН 2-й колонки. Полученный результат свидетельствует о необходимости увеличения динамической вязкости (μ) оторочки полимер-

ного раствора. При проведении второго эксперимента была достигнута величина нефтеотдачи 80,6 % для высокопроницаемой части пласта, т. е. на 10,4 % больше, чем при введении полимерной оторочки на поздней стадии (первый эксперимент), и выросло до 32,1 % для низкопроницаемой части, что на 14,8 % больше по сравнению с базовым экспериментом. Также произошел значительный рост безводного периода добычи нефти. В случае полимерного заводнения, осуществленного на поздней стадии (первый эксперимент), он составил 24,6 % прокачки от общего порового объема. При полимерном заводнении на ранней стадии (второй эксперимент) был получен результат 51,1 %, т. е. период добычи нефти до появления воды увеличился в 2 раза.

В ходе третьего эксперимента на установке SAP-700 было смоделировано месторождение с двумя пропластками с фильтрационно-емкостными свойствами, подобными первому и второму экспериментам. Проницаемости моделируемых первого и второго пропластков различны и составляют 1,305 и 0,396 мкм² соответственно. Пропластки были предварительно насыщены нефтью, и их начальная нефтенасыщенность составляла 34,6 и 31,7 %. Затем была создана оторочка раствора нефтерастворимого полигексена (ПГ) объемом 11,2 мл (18 % от общего порового объема пропластков), динамическая вязкость которого составляла 30 мПа·с. Оторочка полимерного раствора ПГ была создана в меньшем объеме исходя из экономических показателей. После формирования полимерных оторочек раствора ПГ на входе обоих пропластков начали вытеснение водой. По окончании данного этапа коэффициент нефтевытеснения составил 70,9 и 78,4 % для высоко- и низкопроницаемого пропластка соответственно (рис. 5). Таким образом, произошло снижение КИН 1 высокопроницаемого пропластка на 9,7 %, но при этом наблюдался прирост КИН 2 для низкопроницаемой части пласта на 46,4 % по сравнению со средним результатом с оторочкой из водного раствора ПАА (второй эксперимент). Хотя для высокопроницаемой колонки произошло некоторое снижение конечного КИН, вследствие выравнивания скоростей фильтрации через оба пропластка поток жидкости шел более равномерно через высокопроницаемую и низкопроницаемую части пласта и это привело к значительному увеличению общей выработки запасов.

Из рис. 5 также видно, что после закачки оторочки раствора ПГ и последующего вытеснения водой наблюдается рост градиента давления, что свидетельствует о начале фильтрации через низкопроницаемый пропласток. Но в отличие от исследования с оторочкой из водного раствора ПАА (рис. 4) данный этап начинается в два раза раньше, а именно в тот момент времени, когда дебит высокопроницаемого пропластка не достиг максимального значения и еще не происходит прорыв воды через высокопроницаемый пропласток. При этом наблю-

дается значительное увеличение дебита низкопроницаемого пропластка по сравнению с аналогичными экспериментами с водными растворами ПАА. Данный факт позволяет одновременно достичь предела рентабельности по обводненности каждого пропластка, а также позволяет уменьшить сроки разработки месторождения и не использовать технологии для изолирования высокообводненных пропластков с целью извлечения остаточной нефти из низкопроницаемых пропластков. Также необходимо отметить, что градиент давления за весь период разработки с применением нефтерастворимого ПГ уменьшился на 15 % по сравнению с градиентом давления при использовании водного раствора ПАА. Это приводит к дополнительному положительному экономическому эффекту от применения данной технологии.

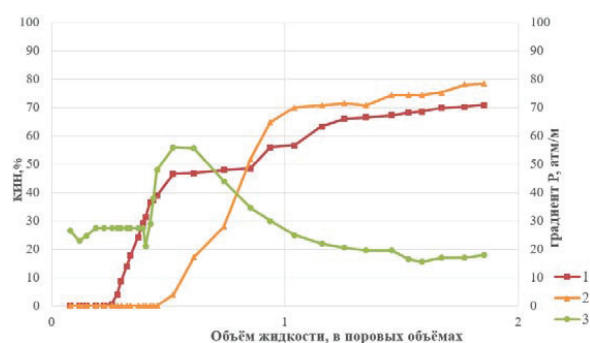


Рис. 5. Зависимость градиента давления и КИН от объема прокачанного флюида с оторочкой ПГ, введенной на ранней стадии: 1 – КИН 1; 2 – КИН 2; 3 – градиент давления

Fig. 5. Dependence of the pressure gradient and EOR on the volume of the pumped fluid with the PG trim: 1 is the EOR 1; 2 is the EOR 2; 3 is the pressure gradient

Из сравнительной иллюстрации результатов трех проведенных экспериментов видно (рис. 6), что при традиционном введении оторочки ПАА на поздней стадии почти весь поток жидкости идет через высокопроницаемую часть пласта, из которой интенсивно вытесняется нефть. Но затем это приводит к негативным последствиям, так как дальнейшее вытеснение водой позволяет достигнуть менее 50 % суммарного КИН из двух колонок. Внедрение полимерного заводнения на начальной стадии дает вначале меньший прирост вы-

работки запасов, но при этом имеет положительную тенденцию по увеличению скорости выработки и, как следствие, больший прирост конечного КИН.

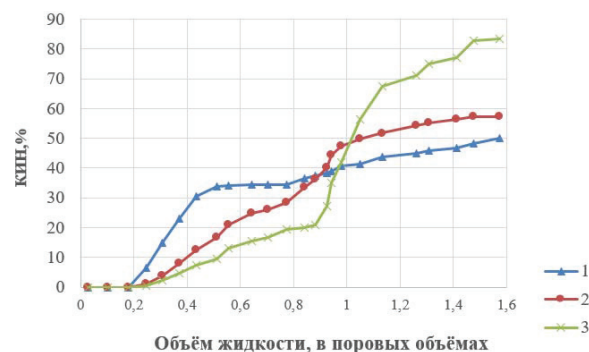


Рис. 6. Зависимость степени выработки запасов от объема прокачанного флюида: 1 – ПАА на поздней стадии; 2 – ПАА на ранней стадии; 3 – ПГ на ранней стадии

Fig. 6. Dependence of reserves production degree on the volume of the pumped fluid: 1 is the PAA at late stage; 2 is the PAA at early stage; 3 is the PG at early stage

Из рис. 6 также следует, что применение на ранней стадии разработки нефтерастворимого полимера ПГ по сравнению с водорастворимым ПАА позволяет достигнуть большего конечного эффекта. Это позволило зафиксировать показатели конечного КИН на отметке в 83 %, что на 27 % больше, чем при аналогичной технологии с оторочкой из водорастворимого полимера ПАА.

Заключение

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что применение вязкой и незамерзающей оторочки нефтерастворимого полимера решает не только проблему несовместимости с пластовыми водами, которые возникают у водорастворимого полиакриламида, но и оказывается более эффективным для выравнивания фронта вытеснения. Прогнозируемым результатом применения такой технологии будет увеличение коэффициента нефтеизвлечения примерно на 30 % при снижении энергозатрат на 25 %.

Результаты, представленные в статье, получены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-43-700866 p_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жданов С.А. Опыт применения методов увеличения нефтеотдачи в России // Нефтяное хозяйство. – 2008. – № 1. – С. 58–61.
2. Берлин А.В. Физико-химические методы повышения нефтеотдачи. Полимерное воздействие (обзор). Ч. II. Изучение эффективности полимерного воздействия // Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть». – 2011. – № 23. – С. 20–29.
3. Шубин А., Шустер М. Химия и нефть. Щелочь-ПАВ-полимерное заводнение – эффективный метод увеличения нефтеотдачи // Приложение к журналу «Сибирская нефть». – 2014. – № 2/109. – С. 17–25.
4. Миловидов К.Н., Колчанова Т.И. Мировая практика применения методов повышения нефтеотдачи // НТЖ «Нефтегазовое дело». – 2002. – № 8. – С. 46–48.
5. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ. – Новосибирск: Изд-во «Наука», 1995. – 198 с.
6. Федорова А.Ф., Шиц Е.Ю., Портнягин А.С. Исследование возможности применения растворов полимеров в качестве агентов вытеснения нефти на месторождениях с аномально низкими пластовыми температурами // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2008. – № 1. – С. 12–23.
7. Levitt D.B., Pope G.A. Selection and screening of polymers for enhanced-oil recovery // SPE Symposium on Improved Oil Recovery. – Tulsa, USA, 2008. – P. 1125–1142.
8. Tabary R., Bazin B. Advances in Chemical Flooding // Improved Oil recovery (IOR) Techniques and Their Role in Boosting the Recovery Factor: IFP-OAPEC Joint Seminar. – France, 2007.

9. Thomas A. Polymer Flooding, Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR) – a Practical Overview / Ed. by Dr. Laura Romero-Zerón. 2016. DOI: 10.5772/64623.
10. Bing Wei. Advances in Polymer Flooding, Viscoelastic and Visco-plastic Materials / Ed. by Prof. Mohamed El-Amin. 2016. DOI: 10.5772/64069.
11. Manrique E.J., Muci V.E., Gurfinkel M.E. EOR field experiences in carbonate reservoirs in the United States // SPE Reserv. Eval. Eng. – 2007. – V. 10. – № 6. – P. 667–686.
12. EOR: Current status and opportunities / E.J. Manrique, C. Thomas, R. Ravikiran, M. Izadi, M. Lantz, J. Romero, V. Alvarado // SPE Improved Oil Recovery Symposium. – Tulsa, USA, 2010. – P. 1584–1604.
13. Rheological Properties of Stimuli-Responsive Polymers in Solution to Improve the Salinity and Temperature Performances of Polymer-Based Chemical Enhanced Oil Recovery Technologies / T. Leblanc, O. Braun, A. Thomas, T. Divers, N. Gaillard, C. Favéro // SPE Enhanced Oil Recovery Conference. – Kuala Lumpur, Malaysia, 11–13 August 2015. – Paper SPE 174618. – P. 556–572.
14. Pope G.A. Overview of Chemical EOR // Casper EOR Workshop. – Austin, The University of Texas, October 26th 2007.
15. Seright R. Brief Introduction to Polymer Flooding and Gel Treatments and Injectivity Characteristic of EOR Polymers // New Mexico Tech. – 2009. – V. 1. – № 3. – P. 783–792.
16. Mehdi Mohammad Salehi, Abdolvahid Hekmatzadeh, Valy AhmadSajjadian, Mohammad Masoumi. Simulation of polymer flooding in one of the Iranian oil fields // Egypt. J. Petrol. – 2016. – V. 26. – № 2. – P. 325–330.
17. Dalia/Camelia Polymer Injection in Deep Offshore Field Angola Learnings and In Situ Polymer Sampling Results / D.C. Morel, E. Zaugg, S. Jouenne, J.A. Danquigny, P.R. Cordelier // SPE Enhanced Oil Recovery Conference. – Kuala Lumpur, Malaysia, 11–13 August 2015. Paper SPE 174699. – P. 1453–1470.
18. Wei B. Flow characteristics of three enhanced oil recovery polymers in porous media // Journal of Applied Polymer Science. – 2015. – V. 132. – № 10. – P. 28–32.
19. Alcázar-Vara L.A., Zamudio-Rivera L.S., Buenrostro-González E. Application of Multifunctional Agents During Enhanced Oil Recovery // Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR) – a Practical Overview / Ed. by Dr. Laura Romero-Zerón. 2016. DOI: 10.5772/64792.

Поступила 18.09.2017 г.

Информация об авторах

Манжай В.Н., доктор химических наук, профессор кафедры геологии и разработки нефтяных месторождений Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета; старший научный сотрудник Института химии нефти СО РАН.

Поликарпов А.В., магистрант кафедры геологии и разработки нефтяных месторождений Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Рождественский Е.А., ведущий инженер Института химии нефти СО РАН.

UDC 622.276.6

APPLICATION OF OIL-SOLUBLE POLYMERS FOR INCREASING PETROLEUM OIL REFINING

Vladimir N. Manzhay^{1,2},
mang@ipc.tsc.ru

Alexander V. Polikarpov,¹
polikarpov93@gmail.com

Evgeny A. Rozhdestvensky²,
rea876@ipc.tsc.ru

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

² Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS,
4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia.

Relevance. A part of new deposits increased steadily in real time in Western and Eastern Siberia. They are at early stage. They often have complex, heterogeneous structure with hard-to-recover reserves, so it is absolutely necessary to use new approaches for efficient development of these fields and improving the existing ones for enhanced oil recovery.

The aim of the research is the experimental verification of new technology with the use of oil soluble polymers and its comparison with the technology based on the use of water-soluble polymers.

Research methods: simulation of oil shading process using the SAP-700 bulk principle plant with two parallel columns; gas method for determining the filter capacity of rock properties; determination of viscosity using a Rheotest RV 2.1 rotary viscometer under different temperature conditions.

Results. The authors have developed and experimentally confirmed in the laboratory a new technology of polymer flooding at early stage of development using the oil soluble polymers. This technique allows increasing the degree of development of reserves by an average of 30 % in comparison with the existing methods of enhanced oil recovery, and solving the problems occurring when using water-soluble polymers as freezing of aqueous polymer solution in winter and low solubility of polymers in reservoir water with high content of salts. Application of the new technique allows reducing power consumption by 25 %.

Key words:

Enhanced oil recovery, oil-soluble and water-soluble polymers, polymer flooding, low viscosity and high viscosity oil.

The result introduced were obtained at financial support of the RFBR grant no. 16–43–700866 p_a.

REFERENCES

1. Zhdanov S.A. Opyt primeneniya metodov uvlecheniya nefteotdachi v Rossii [Experience in applying methods to increase oil recovery in Russia]. *Neftyanor khozyaystvo*, 2008, no. 1, pp. 58–61.
2. Berlin A.V. Fiziko-khimicheskie metody povysheniya nefteotdachi. Polimernoe vozdeystvie (obzor). Ch. II. Izuchenie effektivnosti polimernogo vozdeystviya [Physicochemical methods of increasing oil recovery. Polymer effect (review). Part II. A study of the effectiveness of polymer exposure]. *Scientific and technical bulletin of OJSC «NK "Rosneft"»*, 2011, no. 23, pp. 20–29.
3. Shubin A., Shuster M. Khimiya i nefte. Shcheloch-PAV-polimernoe zavodnenie – effektivnyy metod uvilicheniya nefteotdachi [Chemistry and oil. Alkali-surfactant-polymer flooding – an effective method for increasing oil recovery]. Supplement to the journal «Siberian Oil», 2014, no. 2/109, pp. 17–25.
4. Milovidov K.N., Kolchanov T.I. Mirovaya praktika primeneniya metodov povysheniya nefteotdachi [World practice in application of methods for increasing oil recovery]. *NTZh «Neftegazopromyslovoe delo»*, 2002, no. 8, pp. 46–48.
5. Altunina L.K., Kuvshinov V.A. Uvelichenie nefteotdachi plastov kompozitsiyami PAV [Increase in oil recovery of reservoirs by surfactant compositions]. Novosibirsk, Nauka Publ. House, 1995. 198 p.
6. Fedorova A.F., Shits E.Yu., Portnyagin A.S. Issledovanie vozmozhnosti primeneniya rastvorov polimerov v kachestve agentov vytesneniya nefti na mestorozhdeniyakh s anomalno nizkimi plastovymi temperaturami [Investigation of possibility of using polymer solutions as agents for oil displacement in fields with anomalously low reservoir temperatures]. *Electronic Scientific Journal «Oil and Gas Business»*, 2008, no. 1, pp. 12–23.
7. Levitt D.B., Pope G.A. Selection and screening of polymers for enhanced-oil recovery. *SPE Symposium on Improved Oil Recovery*. Tulsa, USA, 2008. SPE-113845. pp. 1125–1142.
8. Tabary R., Bazin B. Advances in Chemical Flooding. *IFP-OAPEC Joint Seminar. Improved Oil Recovery (IOR) Techniques and Their Role in Boosting the Recovery Factor*. France, 2007.
9. Thomas A. *Polymer Flooding, Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR) – a Practical Overview*. Ed. by Dr. Sc. Laura Romero-Zerón. 2016. DOI: 10.5772/64623.
10. Bing Wei. Advances in Polymer Flooding, Viscoelastic and Viscoplastic Materials. Ed. by Prof. Mohamed El-Amin. 2016. DOI: 10.5772/64069.
11. Manrique E.J., Muci V.E., Gurfinkel M.E. EOR field experiences in carbonate reservoirs in the United States. *SPE Reserv. Eval. Eng.*, 2007, vol. 10, no. 6, pp. 667–686.
12. Manrique E.J., Thomas C., Ravikiran R., Izadi M., Lantz M., Romero J., Alvarado V. EOR: Current status and opportunities. *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. Tulsa, USA, 2010. SPE-130113. pp. 1584–1604.
13. Leblanc T., Braun O., Thomas A., Divers T., Gaillard N., Favéro C. Rheological Properties of Stimuli-Responsive Poly-

- mers in Solution to Improve the Salinity and Temperature Performances of Polymer-Based Chemical Enhanced Oil Recovery Technologies. *SPE Enhanced Oil Recovery Conference*. Kuala Lumpur, Malaysia, 11–13 August 2015. Paper SPE 174618. pp. 556–572.
14. Pope G.A. Overview of Chemical EOR. *Casper EOR Workshop*. Austin, October 26th 2007.
 15. Seright R. Brief Introduction to Polymer Flooding and Gel Treatments and Injectivity Characteristic of EOR Polymers. *New Mexico Tech.*, 2009, vol. 1, no. 3, pp. 783–792.
 16. Mehdi Mohammad Salehi, Abdolvahid Hekmatzadeh, Valy AhmadSajjadian, MohammadMasoumi. Simulation of polymer flooding in one of the Iranian oil fields. *Egypt. J. Petrol.*, 2016, vol. 26, no. 2, pp. 325–330.
 17. Morel D.C., Zaugg E., Jouenne S., Danquigny J.A., Cordelier P.R. Dalia/Camelina Polymer Injection in the Deep Offshore Field of Angola. *SPE Enhanced Oil Recovery Conference*. Kuala Lumpur, Malaysia, 11–13 August 2015. Paper SPE 174699. pp. 1453–1470.
 18. Wei B. Flow characteristics of the three enhanced oil recovery polymers in porous media. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, no. 10, pp. 28–32.
 19. Alcázar-Vara L.A., Zamudio-Rivera L.S., Buenrostro-González E. Application of Multifunctional Agents During Enhanced Oil Recovery. *Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR) – a Practical Overview*. Ed. by Dr. Sc. Laura Romero-Zerón. 2016. DOI: 10.5772/64792.

Received: 18 September 2017.

Information about the authors

Vladimir N. Manzhay, Cand. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University; senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS.

Alexander V. Polikarpov, graduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Evgeny A. Rozhdestvensky, leading engineer, Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS.

УДК 551.578.46:504.4:622.333.012

ВЛИЯНИЕ УГЛЕДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ СНЕГОВОГО ПОКРОВА ПРИЛЕГАЮЩИХ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ (НА ПРИМЕРЕ Г. МЕЖДУРЕЧЕНСК)

Осипова Нина Александровна¹,
osipova@tpu.ru

Быков Анатолий Александрович²,
bykov@icc.kemsc.ru

Таловская Анна Валерьевна¹,
talovskaj@yandex.ru

Николаенко Александр Николаевич¹,
saiiiek@mail.ru

Язиков Егор Григорьевич¹,
yazikoveg@tpu.ru

Ларин Сергей Анатольевич³,
larin57@list.ru

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

² Институт вычислительных технологий СО РАН, Россия, 650025, Кемерово, ул. Рукавишникова, 21.

³ Институт экологии человека ФИЦ УУХ СО РАН, Россия, 650065, Кемерово, Ленинградский проспект, 10.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью изучения специфики влияния пылевых выбросов угледобывающих предприятий на загрязнение прилегающих урбанизированных территорий.

Цель: оценка уровня пылевой нагрузки расчетным и экспериментальным методом в зоне влияния угледобывающих предприятий по данным изучения снегового покрова на территории г. Междуреченска и его окрестностей.

Объекты: пробы снега, отобранные по площадной схеме на территории города, и по векторной в направлении от города к угольным объектам

Методы: атмогеохимический, расчетный с использованием модели долгосрочного выпадения частиц из атмосферы на поверхность.

Результаты. Территории с максимальными значениями пылевой нагрузки расположены в районе угольного разреза (459 мг/м²·сут.) и шахты (422 мг/м²·сут.), эти значения соответствуют, согласно градации, высокому уровню загрязнения. Высокие значения пылевой нагрузки (200–245 мг/м²·сут.) на территории города соответствуют расположению угольных котельных с открытыми складами. На окраине центральной и восточной части города пылевая нагрузка дополнительно формируется за счет ветрового переноса пыли от близ расположенных угольных объектов. По уменьшению среднего значения уровня пылевой нагрузки исследованные территории образуют ряд: юго-западная часть от города в направлении угольного разреза (260±45 мг/м²·сут.) > северо-восточная часть от города в направлении шахты (153±71 мг/м²·сут.) > восточная часть города (131±12 мг/м²·сут.) > западная часть города (128±17 мг/м²·сут.) > юго-восточное направление от города в сторону турбазы (30±1 мг/м²·сут.). Кратность превышения фоновой пылевой нагрузки составила, соответственно, 24,8; 14,6; 12,5; 12,2; 2,9 на исследованных территориях. Доля техногенных частиц, включающих угольную пыль, сажу, шлаки, алюмосиликатные микросферы, волокна, максимальна на территориях, прилегающих к угольному разрезу (85 %) и шахте (88 %), несколько ниже в пределах городской черты (76–79 %). Содержание угольных частиц меняется от 20–23 % на территории города до 44–82 % в районах шахт и разрезов, при этом поступление угольной пыли при подземном способе добычи значительно ниже, чем при открытом. На территории города доля частиц, характеризующих сгорание угля (сажа), составляет 33–36 %. Проведено сопоставление расчетных и экспериментально определенных значений пылевой нагрузки. Достоверно значимые коэффициенты корреляции для западной и восточной частей города, района угольного разреза и турбазы составили, соответственно, 0,66 (число проб 11); 0,83 (число проб 21); 0,73 (9 проб); 0,76 (6 проб). Модель долгосрочного выпадения достаточно хорошо отражает изменение количественных показателей осаждения на исследуемой территории. Результаты моделирования могут быть в дальнейшем использованы для оценки хронических ингаляционных рисков для здоровья населения, базирующихся на среднегодовых концентрациях.

Ключевые слова:

Снеговой покров, пылевая нагрузка, угольная котельная, открытая и подземная добыча угля, модель долгосрочного выпадения.

Введение

Значимым показателем загрязнения атмосферного воздуха городов является присутствие пыли в снеговом покрове. Снежный покров выступает как надежный индикатор загрязнения атмосферы [1–4]. Твердый осадок снегового покрова характеризует пылевое выпадение в зимний период, что особенно актуально для регионов с длительным периодом продолжительности снегового покрова [3]. Промышленные предприятия влияют на интенсивность пылевого выпадения, характеризуемого величиной пылевой нагрузки. При этом пылевая нагрузка в районах влияния разнопрофильных предприятий различается и зависит от характера производственной деятельности [4–7]. Особое место среди отраслей производства, вносящих вклад в пылевое загрязнение атмосферы, занимает угольная промышленность [8–12]. Кузбасс – регион с развитой угледобывающей и углеперерабатывающей промышленностью [13, 14], доля Междуреченска в общекузбасской добыче составляет почти 20 %.

Угольные предприятия находятся в непосредственной близости от городской черты, а также располагаются на правом берегу р. Уса, в 5–20 км от черты города. На левом берегу р. Томь размещены разрезы с ежегодной добычей свыше 56 тыс. т топлива, где круглосуточно ведутся выемочно-погрузочные и буровые работы, а также 1 раз в неделю производятся массовые взрывы горных пород. Суммарный годовой выброс твердых частиц предприятий угледобычи составляет около 4400 т. При преобладании юго-западных ветров большая доля загрязняющих веществ с левого берега достигает города.

В городе большое количество котельных, как муниципальных, так и ведомственных. Выброс муниципальных составляет около 3300 т угольной золы и пыли, причем большая часть выбрасывается в зимний период. Наиболее мощные котельные расположены в восточной части города.

На долю остальных стационарных и передвижных источников приходится около 1350 т. Из них следует отметить предприятия строительной отрасли, расположенные непосредственно в городе.

Итого в атмосферу города выбрасывается ежегодно порядка 9000 т пылевых частиц, и эта цифра в последние годы остается достаточно устойчивой.

Постановка задачи

Выбросы крупных угледобывающих предприятий содержат большой процент пылевых частиц разнообразного химического состава, обладающих эффектом оседания на подстилающую поверхность. Даже если их содержание в воздухе не превышает установленных нормативов, они могут накапливаться в депонирующих средах (почвах, снежном покрове). Поэтому, с одной стороны, содержание пыли отражает загрязнение атмосферного воздуха, а с другой, характеризует процессы вторичного поступления загрязнителей в природные

среды при таянии снега, что проявляется в составе атмосферных выпадений в бассейне р. Оби [15–17].

Изучение этих процессов требует пристального внимания. Точность оценок возрастает при сопоставлении экспериментальных данных и результатов расчета по модели выпадения частиц с использованием информации об источниках выбросов и параметрах, определяющих распространение примесей в атмосфере. Экспериментальные данные об уровне пылевой нагрузки в районах угледобывающих предприятий, без дифференциации на зоны, подверженные выбросам угледобывающих и теплоэнергетических предприятий в разной степени, ранее получены [16, 17], однако сопоставление экспериментальных и расчетных данных для города, вблизи которого расположено такое количество угольных объектов, ранее не проводилось. В условиях продолжающегося роста добычи угля в России и на Кузбассе такое исследование поможет прогнозировать риски, связанные с дальнейшим развитием отрасли и ростом количества пылевых выбросов [18].

Объекты и методика исследований

Пробы снега отбирались в период максимального накопления влагозапаса и загрязняющих веществ в феврале 2015 г. на территории города (38 проб) и в феврале 2016 г. на угольных разрезах (14 проб, рис. 1). На территории города использовали площадную систему наблюдения в масштабе 1:80000 [17]. Для оценки вклада угольных объектов, действующих вблизи города, в формирование пылевого загрязнения за счет ветрового переноса проводили отбор проб по профилям согласно главенствующему направлению ветра. Профили были заложены:

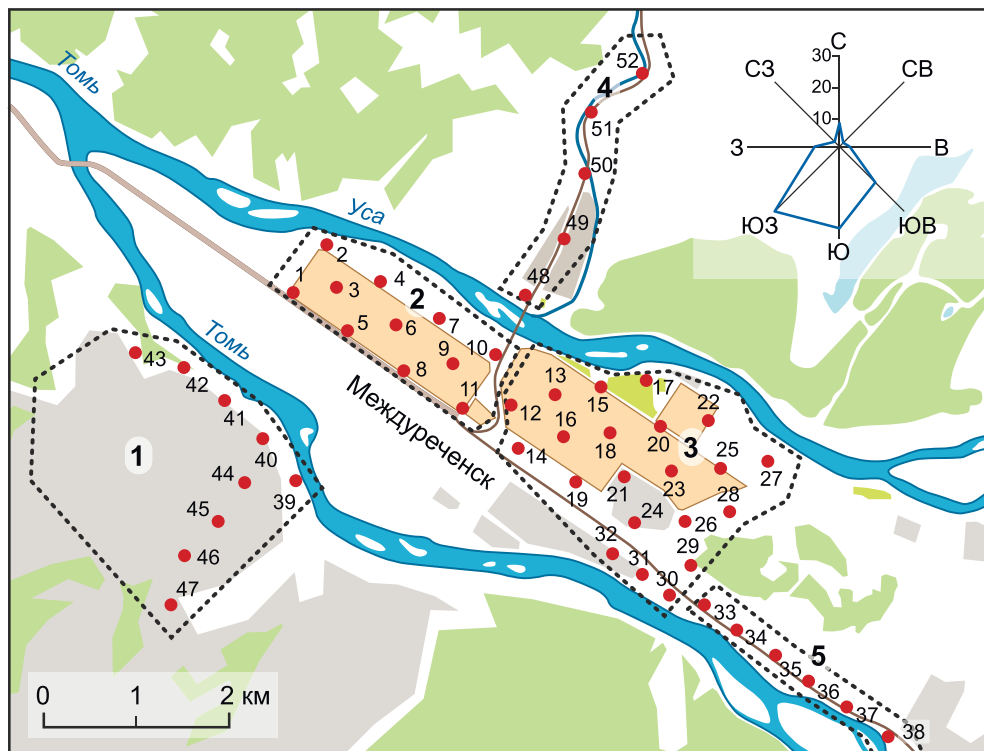
- в юго-западной части от города в направлении угольного разреза;
- северо-восточной части от города в направлении шахты;
- юго-восточном направлении от города в сторону турбазы.

На этих профилях выбирали доступные участки для отбора проб, где возможно максимальное накопление пылевых выбросов, переносимых от угольных объектов во время буро-взрывных работ в сторону города. Фоновые пробы отобраны в 15 километрах восточнее города, где влияние города и угольных объектов минимально.

Отбор и пробоподготовка описаны ранее [16, 17]. Схема пробоподготовки представлена на рис. 2.

Пробы отбирались методом шурфа, на всю мощность снегового покрова, за исключением пятисантиметрового слоя над почвой, с замером сторон и глубины шурфа. Все пробы были помещены в полиэтиленовые пакеты, в журнале был указан номер пробы и его длина, ширина, глубина шурфа, дата отбора. Вес одной пробы составлял 17–19 кг.

Таяние снега проводили при комнатной температуре 18–19 °С в пластмассовых предварительно



● – точки отбора проб снега □ – границы изучаемых территорий

Рис. 1. Расположение точек отбора проб на территории г. Междуреченска (2015 г.), и на угольных объектах (2016 г.): 1 – юго-западная часть от города в направлении угольного разреза; 2 – западная часть города; 3 – восточная часть города; 4 – северо-восточная часть от города в направлении шахты; 5 – юго-восточное направление от города в сторону турбазы

Fig. 1. Sampling points in Mezhdurechensk (2015) and in coal plants (2016): 1 is the south-west direction from town to open-cut coal mine; 2 is the west part of the town; 3 is the east part of the town; 4 is the north-east direction from the town to coal mine; 5 is the south-west direction from the town to tourist camp

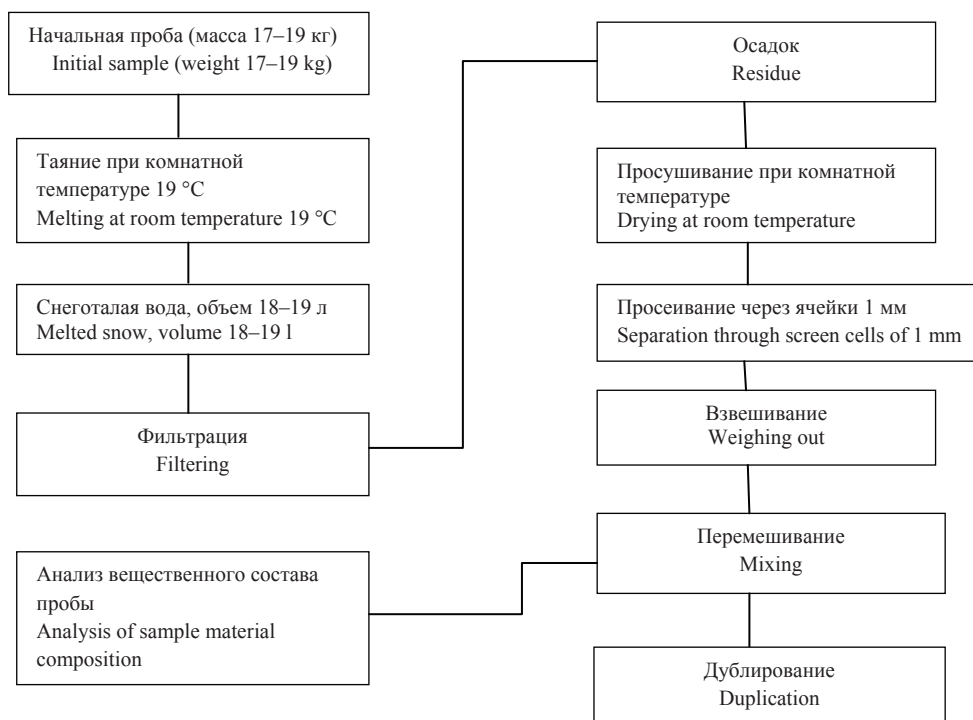


Рис. 2. Схема пробоподготовки

Fig. 2. Diagram of sample preparation

подготовленных емкостях в течение суток, объем воды одной пробы при оттаивании снега 15–18 л. Отстоявшуюся воду фильтровали через предварительно взвешенные фильтры типа «Синяя лента». После фильтрации, не вынимая беззольного фильтра из воронки, просушивали пробы при комнатной температуре и затем просеивали через сито с диаметром в 1 мм и взвешивали на электронных весах. Разница в весе предварительно взвешенного фильтра и фильтра с твердым осадком характеризует вес пыли, осевшей на снеговой покров.

Пылевая нагрузка рассчитывается по формуле (1):

$$P_n = \frac{P_o}{S \cdot t}, \quad (1)$$

где P_n – величина пылевой нагрузки, мг/м²·сут.; P_o – вес твердого снегового осадка, мг; S – площадь снегового шурфа, м²; t – количество суток от начала снегопада до дня отбора проб.

Чтобы определить, за счет каких типов частиц, содержащихся в пыли, формируется пылевая нагрузка, проводили изучение вещественного состава твердого осадка снега на основе [19]. С помощью стереоскопического бинокулярного микроскопа (Leica EZ4D) в пробах определяли количество минеральных и неминеральных частиц различных типов с последующим определением их процентного содержания. Статистическая обработка и анализ данных проводили посредством программного обеспечения STATISTICA 7.0 и Microsoft Excel.

Для расчетов пылевой нагрузки на снежный покров на основе атмосферного переноса частиц от заданной совокупности источников использовалась модель выпадения частиц из атмосферы на поверхность за длительный период T (сезон, год) [20], в основе которой лежат работы специалистов ФГБУ ГГО им. А.И. Воейкова и НПО Тайфун [21, 22]. Модель позволяет количественно оценить суммарный поток загрязняющих веществ из атмосферы на подстилающую поверхность, который складывается из вымывания осадками P_m и сухого выпадения P_c , имеющих размерность г/м². В общем виде вымывание записывается как $P_m = u w \bar{C}_z$, где u – коэффициент вымывания примеси; w – интенсивность осадков; $\bar{C}_z$ – интегральная за период T средняя концентрация в вертикальном столбе от земли до нижней границы облаков. Сухой поток, являющийся в зимний период доминирующим слагаемым, $P_c = V_d \bar{C}_0$, где $\bar{C}_0$ – приземная ($z=0$) средняя за период T концентрация примеси (мг/м³), а V_d – скорость выпадения частиц на поверхность (м/с). Параметр V_d зависит от скорости гравитационного осаждения, шероховатости поверхности и ряда других параметров приземного слоя атмосферы.

Средние концентрации $\bar{C}_z$ и $\bar{C}_0$ рассчитываются на основе [21]. При этом используются: повторяемость направлений ветра; распределение скорости ветра; интенсивность осадков; координаты и технологические параметры источников.

Параметр V_d существенно зависит от размера частиц, поэтому сухой поток P_c во многом опреде-

ляется фракционным составом пылевых выбросов. Перед расчетом можно задать индивидуальный фракционный состав выбросов отмеченных источников и автоматически разбить суммарные выбросы остальных единообразно в зависимости от заданного числа фракций и их процентного содержания [23]. Модель выпадения включена как дополнительная расчетная функция в программный комплекс ЭРА [24], что позволяет использовать базы данных источников выбросов, созданные при проведении проектных работ, для исследовательских задач. Ранее расчетные оценки осаждения на поверхность сопоставлены с экспериментальными данными для различных территорий, получена хорошая сходимость результатов [20, 25].

Для задания расположения и параметров источников использованы данные общегородской инвентаризации источников выбросов в атмосферу из сводного тома ПДВ по г. Междуреченску, который был разработан специалистами ООО «Кузбасский экологический центр» по заданию природоохранных властей в 2008 г. и действовал до 2012 г. В инвентаризации учтены 73 из 100 предприятий, дающие 99 % выбросов. Всего пыль выбрасывают 1977 источников, в том числе 765 точечных, 98 линейных и 1114 площадных. Общая сумма выброса пыли в атмосферу по инвентаризации составляет 9102 т в год, из которых 4428,5 т выбрасывают угледобывающие предприятия и 3345 т – муниципальные котельные. Эти две группы источников в основном и определяют загрязнение атмосферы и снега г. Междуреченска и зон расположения точек отбора проб.

Следует заметить, что при разработке сводного тома ПДВ проводятся только нормативные расчеты максимальных разовых (средних за 20 минут) концентраций загрязняющих веществ с использованием единой в нашей стране методики ОНД-86. И принятие решений о нормативах выбросов и платежах за них осуществляется на основе именно этих расчетных данных. При этом предполагается, что обоснованность результатов достигается применением единых утвержденных методов расчета выбросов по отраслям промышленности, использованием для расчета по ОНД-86 только согласованных в ФГБУ ГГО им. А.И. Воейкова компьютерных программ и строгим контролем за всем со стороны природоохранных властей. Сравнение расчетов с данными наблюдений за загрязнением атмосферы упоминается в нормативных документах как информационный параграф и предусмотрено только при наличии в городе стационарных постов Росгидромета. В г. Междуреченске таких постов нет, и, следовательно, сравнение проведенных в томе ПДВ расчетов с натурными наблюдениями не проводилось.

Расчеты пылевого загрязнения снега в состав обязательных нормативных расчетов не входят и поэтому в томе ПДВ не содержатся. Представленный в работе расчет выпадения в точках отбора снеговых проб дает достаточно уникальную воз-

возможность сопоставить расчетные значения пылевой нагрузки с экспериментальными данными для всего промышленного города с окружающими его угледобывающими предприятиями. А поскольку пылевая нагрузка за зиму в любой расчетной точке определяется средней за зиму концентрацией C_0 и скоростью выпадения частиц V_d (что и рассчитывает модель [21]), то удовлетворительное соответствие расчетов и замеров может свидетельствовать о достаточной качественной базе данных по источникам выбросов и корректности модели расчета долговременных концентраций [22].

Результаты и их обсуждение

В таблице приведены средние значения пылевой нагрузки и вещественный состав проб твердого осадка снега в процентном отношении в западной и восточной частях города и на территориях, соответствующих выбранным профилям. На рис. 3 приведена диаграмма размаха пылевой нагрузки на исследованных территориях, из которой видно, что в пробах твердой фазы снегового покрова во всех зонах проявляется вариабельность значений, что может свидетельствовать о наличии точечных аномалий с высоким и низким значением пылевой нагрузки.

По результатам исследования 2015 г. на территории города Междуреченска величина пылевой нагрузки изменяется от 29 до 246 мг/м²·сут., среднее значение составило 130 мг/м²·сут. Данные величины соответствуют низкой степени загрязнения и неопасному уровню заболеваемости согласно градации [26] (менее 250 мг/м²·сут.). В то же время величины пылевой нагрузки на территорию города превышают фон (10,5 мг/м²·сут.) от 4 до 35 раз.

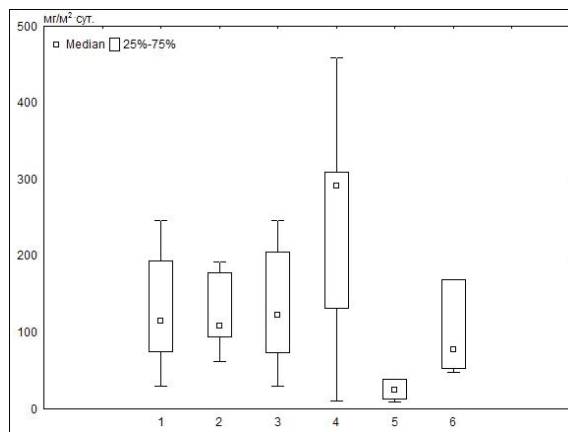


Рис. 3. Диаграмма размаха значений пылевой нагрузки (мг/м²·сут.) на исследованные территории г. Междуреченск и его окрестностей по данным снеговой съемки, 2015–2016 гг.: 1 – город; 2 – западная часть города; 3 – восточная часть города; 4 – юго-западная часть от города в направлении угольного разреза; 5 – юго-восточное направление от города в сторону турбазы; 6 – северо-восточная часть от города в направлении шахты

Fig. 3. Diagram of dust load (mg/m²·day) on the studied territories of Mezhdurechensk and its suburb according to snow cover survey, 2015–2016: 1 is the town; 2 is the western part of the town; 3 is the eastern part of the town; 4 is the south-west direction from the town to open-cut coal mine; 5 is the south-west direction from the town to tourist camp; 6 is the north-east direction from the town to coal mine

Анализ пространственного распределения пылевой нагрузки на территории города показал, что высокие значения пылевой нагрузки выявлены в

Таблица. Вещественный состав проб твердого осадка снега на территории г. Междуреченска и его окрестностей в 2015–2016 гг., %

Table. Material composition of solid precipitation samples in Mezhdurechensk and its suburb in 2015–2016, %

Определяемая величина Determined value	Город (весь) Town (whole)	Западная часть города West part of town	Восточная часть города East part of town	Юго-западная часть от города в направлении угольного разреза South-west direction from town to open-cut coal mine	Юго-восточное направление от города в сторону турбазы South-west direction from town to tourist camp	Северо-восточная часть от города в направлении шахты North-east direction from town to coal mine
Точки отбора (число проб) Sampling point (number of samples)	1–32 (32)	1–11 (11)	12–32 (21)	39–47 (9)	33–38 (6)	48–52 (5)
Пылевая нагрузка, мг/м ² ·сут Dust load, mg/m ² ·day	130±13 29–246	128±17 62–191	131±12 29–246	260±45 83–459	30±1 10–91	153±71 48–422
Природные минеральные и биогенные частицы, % Mineral natural and biogenic particles, %	21	24	21	15	40	12
Кварц/Quartz	21	24	21	15	40	12
Техногенные частицы, %/Technogenic particles, %	79	76	79	85	60	88
Частицы сажи/Cinder particles	33	30	36	–	–	30
Угольная пыль/Coal dust	22	20	23	82	44	41
Шлак/Slag	22	26	18	–	11	11
Алюмосиликатные микросферы Alumosilicate microspheres	1	–	1	–	–	–
Волокнистые частицы/Fibrous particles	1	–	1	3	5	6

центральной и восточной частях города, где в жилых кварталах расположены большинство угольных котельных с открытыми угольными складами. В этих районах города превышения фоновых значений составляет от 30 до 35 раз. Изучение вещественного состава проб, отобранных в этой части города, показало, что они в основном содержат такие неминеральные частицы, как частицы угольной пыли (35–55 %) и недожжённого угля (15–25 %). В пробах, отобранных вблизи котельных, содержание частиц угольной пыли составляет 55–60 %, а недожжённого угля – 20–25 %. Эти частицы являются типичными выбросами для угольных котельных. Угольная пыль также может поступать за счет ветрового переноса с открытых угольных складов и во время погрузочно-разгрузочных работ. Кроме того, в пробах выявлены и другие типичные для выбросов угольных котельных частицы – алюмосиликатные микросферы, содержание которых составляет 10–15 %.

Дополнительно в пробах из центральной и восточной части города выявлено содержание таких минеральных частиц, как кварц (10–15 %). В пробах, отобранных вблизи котельных, содержание кварца составляет 15 %. Кроме того, мы предполагаем, что на окраине центральной и восточной части города пылевая нагрузка дополнительно еще формируется за счет ветрового переноса пыли от близ расположенных угольных объектов. С учетом расположения города между двух рек формируется свой ветровой режим переноса от угольных объектов за счет аэродинамического переноса пыли вдоль рек. Данное предположение обосновано результатами наших исследований в юго-западной, северо-восточной и юго-восточной части от города, где и расположены угольные объекты. Было выявлено, что величина пылевой нагрузки в юго-западной части от г. Междуреченска в направлении угольного разреза изменяется от 83 до 459 мг/м²·сут. и в среднем составляет 260 мг/м²·сут. при фоне 10,5 мг/м²·сут. Это означает, что, согласно нормативной градации, пылевая нагрузка изменяется от низкой до высокой степени загрязнения, а среднее значение соответствует средней степени загрязнения. Более того, высокая степень пылевого загрязнения выявлена в точках, приближенных к восточной части г. Междуреченска. Вероятнее всего пылевая нагрузка сформирована в этой части от города за счет переноса пыли от буровзрывных работ на угольных разрезах, а также во время транспортировки угля. Из анализа вещественного состава проб твердого осадка снега в юго-западной части от г. Междуреченска в направлении угольного разреза видно, что эти пылевые выбросы содержат преимущественно угольную пыль (80–90 %) и кварц (10–20 %). При этом максимальное содержание угольной пыли (80–90 %) было выявлено в точках исследования с максимальным значением пылевой нагрузки.

В северо-восточной части от г. Междуреченска в направлении шахты было выявлено, что пылевая нагрузка изменяется от 48 до 422 мг/м²·сут. и в

среднем составляет 153 мг/м²·сут. при фоне 10,5 мг/м²·сут. Это означает, что, согласно нормативной градации, пылевая нагрузка изменяется от низкой до высокой степени загрязнения, а среднее значение соответствует низкой степени загрязнения. Высокая степень загрязнения выявлена непосредственно на территории, примыкающей к шахте, тогда как по мере приближения к городу пылевая нагрузка существенно уменьшается. Дополнительно выявлено, что величина пылевой нагрузки в северо-восточной части от города ниже величины пылевой нагрузки в юго-западной части от города. Это связано с тем, что поступление пыли при подземном способе добычи значительно ниже, чем при открытом способе добычи угля. Это также видно из анализа вещественного состава проб из северо-восточной части от города. Было определено, что содержание угольной пыли (30–50 %) в пробах из северо-восточной части от города ниже содержания этих частиц в пробах из юго-западной части.

В юго-восточном направлении от города в сторону турбазы видна закономерность уменьшения величины пылевой нагрузки от 91 до 13 мг/м²·сут., в среднем она составляет 38 мг/м²·сут. при фоне 10,5 мг/м²·сут. Кроме того, в первых двух точках от города выявлено максимальное значение пылевой нагрузки 39 и 91 мг/м²·сут., соответственно. В пробах из этих же точек определено высокое содержание угольных частиц, 70 и 45 % соответственно. Полученные значения соответствуют низкой степени загрязнения. В юго-восточном направлении перенос пыли от угольных объектов и города происходит в меньшей степени, поскольку этот участок расположен вкострест преобладающему направлению ветра. Также полученные значения пылевой нагрузки показывают, что с объектов, расположенных в юго-восточной части, перенос пыли в сторону города незначителен.

Общая картина загрязнения снега на расчетном прямоугольнике (черная рамка на рис. 4) размером 12000×9000 м с шагом 200 м показана на рис. 4. При этом использована роза ветров за зимний период 2014–2015 гг. По темно-синему контуру 15 г/м² легко заметить, что область существенного загрязнения снега пылевыми частицами в пределах города почти распадается на две части. В западной части города загрязнение определяется на 65–80 % предприятиями по добыче угля, расположенными на левом берегу р. Томь. В восточной части загрязнение вызвано источниками предприятий, расположенных непосредственно в городе, к которым относятся крупные котельные (30–55 %), предприятия строительной отрасли (10–40 %) и более мелкие локальные источники. Здесь вклад предприятий по добыче угля не превышает 20–25 %. На юго-восточной окраине города, где потемнение снега по расчетным оценкам не наблюдается, более половины вклада (50–70 %) в снеговое загрязнение создают городские предприятия, а остальной вклад дают предприятия по добыче угля.

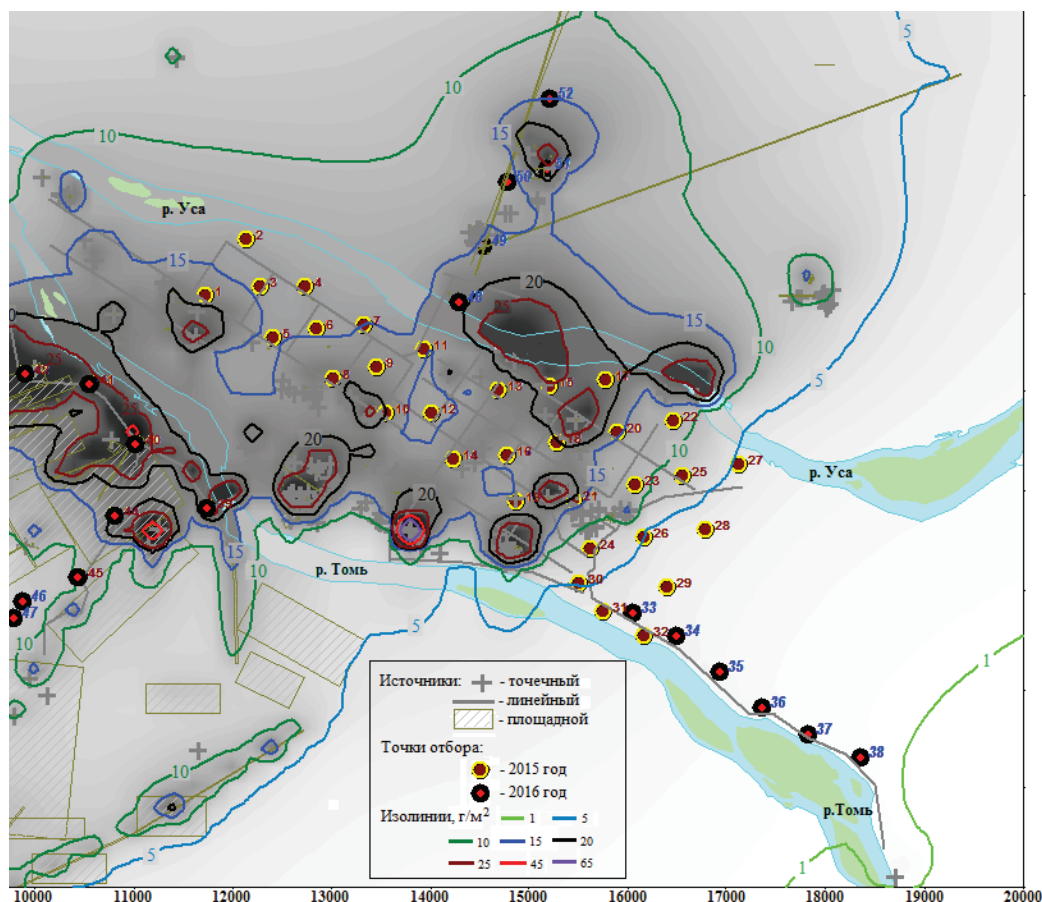


Рис. 4. Изолинии расчетного пылевого загрязнения (г/м^2 за зиму, 102 дня) на территорию г. Междуреченск и прилегающую территорию по данным снеговой съемки

Fig. 4. Isolines of calculated dust pollution (g/m^2 in winter, 102 days) in Mezhdurechensk and its suburb according to snow survey

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по точкам отбора проб приведено на рис. 5. При расчете по точкам 2015 и 2016 гг. использовались розы ветров за зимний период 2014–2015 и 2015–2016 гг. соответственно. В целом как замеры, так и расчеты выделяют три группы точек: в городе, на окраине и вблизи горных работ. Максимальное выпадение пыли отмечено в районе ведения горных работ, которое, очевидно, создается предприятиями угледобычи. В центре (между реками) для точек 9–22 основными вкладчиками (35–60 %) в суммарное загрязнение являются котельные.

Результаты сопоставления экспериментально определенных и расчетных значений пылевой нагрузки, показанные на рис. 5, свидетельствуют об удовлетворительной для данного класса задач схожести. Достоверно значимые коэффициенты корреляции для западной и восточной частей города, района угольного разреза и турбазы составили, соответственно, 0,66 (число проб 11); 0,83 (число проб 21), 0,73 (9 проб); 0,76 (6 проб). То есть модель достаточно хорошо отражает изменение количественных показателей осаждения на исследуемой территории.

Для проб, отобранных в северо-восточной части от города в направлении шахты (рис. 5), следует отметить отсутствие корреляции пылевой нагрузки с расчетными данными, что при малом числе данных вызвано резким расхождением в точке 4. Результаты замеров значительно возросли, а расчетное значение продолжает убывать с увеличением расстояния по преобладающему направлению ветра от основных источников. Причиной такого явления, скорее всего, является наличие вблизи точки 4 существенного источника пыли, который не учтен в инвентаризации. А поскольку в точке 5 измеренное и расчетное значения вновь синхронно убывают по сравнению с точкой 3, то этот источник должен иметь малую зону влияния. Таким свойством обладают, как правило, приземные неорганизованные источники, выбрасывающие в основном крупнодисперсные частицы. На расстоянии 300–500 м влияние такого источника практически прекращается, поскольку частицы успевают выпасть на поверхность на меньших расстояниях.

В целом по данным снеговых проб суммарное по всем точкам выпадение пылевых частиц в снег составило 2699 г/м^2 за зимний период, а по расчет-

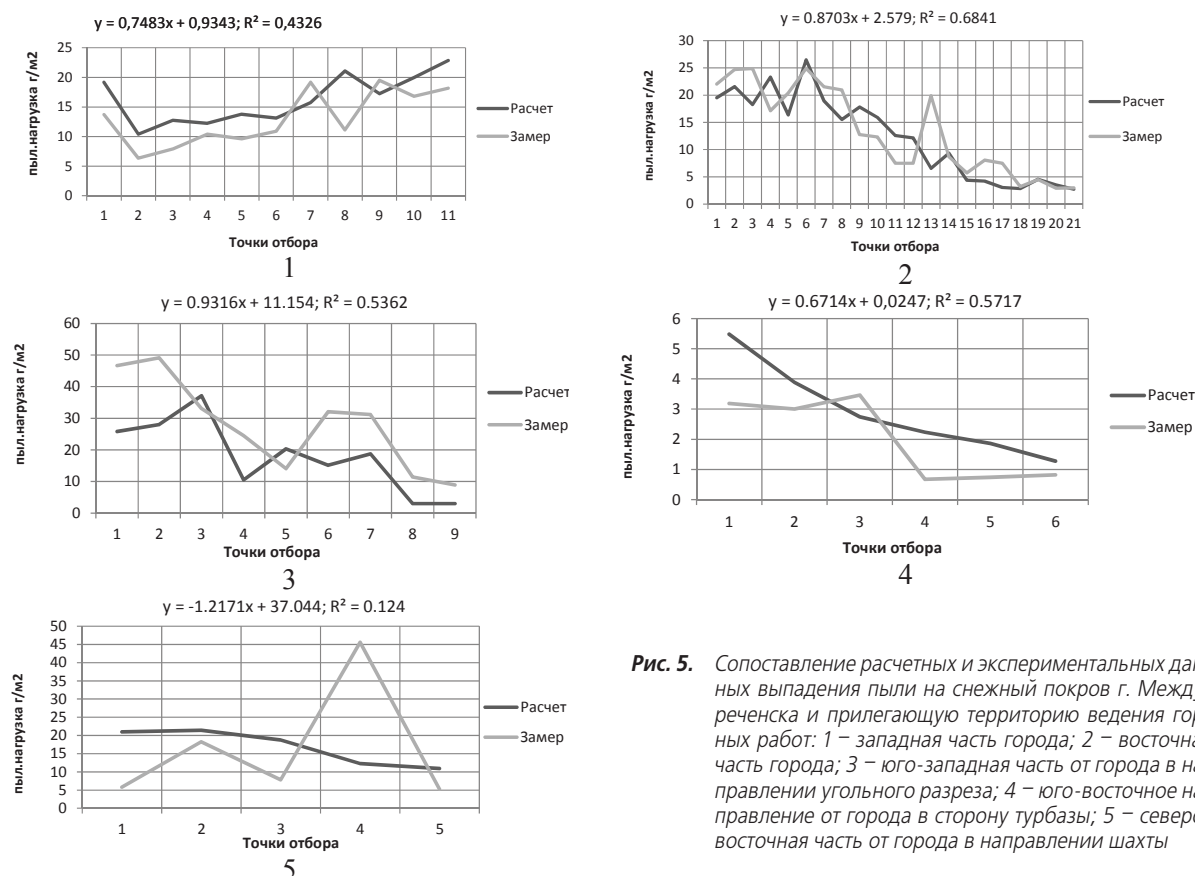


Fig. 5. Comparison of the calculated and experiment data of dust precipitation to snow cover in Mezhdurechensk and adjacent territory of mining: 1 is the western part of the town; 2 is the eastern part of the town; 3 is the south-west direction from the town to open-cut coal mine; 4 is the south-west direction from the town to tourist camp; 5 is the north-east direction from the town to coal mine

ным оценкам – 2187 г/м², что представляется удовлетворительным результатом, при условии, что в модели не учитывалось фоновое загрязнение снега, которое всегда присутствует в природе.

Заключение

Средний уровень пылевой нагрузки на территории города соответствует низкому уровню загрязнения. Высокие значения пылевой нагрузки на отдельных участках города соответствуют расположению угольных котельных с открытыми складами. В западной части города загрязнение определяется на 65–80 % предприятиями по добыче угля, расположенными на левом берегу р. Томь. В восточной части загрязнение вызвано источниками предприятий, расположенных непосредственно в городе, к которым относятся крупные котельные (30–55 %), предприятия строительной отрасли (10–40 %) и более мелкие локальные источники, вклад предприятий по добыче угля не более 20–25 %. На юго-восточной окраине города более половины вклада (50–70 %) в снеговое загрязнение создают городские предприятия, а остальной вклад дают предприятия по добыче угля.

Рис. 5. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных выпадения пыли на снежный покров г. Междуреченска и прилегающую территорию ведения горных работ: 1 – западная часть города; 2 – восточная часть города; 3 – юго-западная часть от города в направлении угольного разреза; 4 – юго-восточное направление от города в сторону турбазы; 5 – северо-восточная часть от города в направлении шахты

Средний уровень пылевой нагрузки убывает в ряду: юго-западная часть от города в направлении угольного разреза → северо-восточная часть от города в направлении шахты → восточная часть города → западная часть города → юго-восточное направление от города в сторону турбазы.

Результаты сопоставления расчетного и экспериментально определенного выпадения пылевых частиц на снеговой покров г. Междуреченска позволяют сделать вывод о том, что расчетная модель выпадения и подготовленные для нее исходные данные удовлетворительны. А поскольку в основе расчета выпадения лежит расчет средних за зимний период концентрации, то с достаточной долей уверенности результаты моделирования могут быть в дальнейшем использованы для оценки хронических ингаляционных рисков для здоровья населения, базирующихся на среднегодовых концентрациях.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 16-45-700184p_a). Исследования выполнены в Национальном исследовательском Томском политехническом университете в рамках программы повышения конкурентоспособности ТПУ среди ведущих мировых исследовательских центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Siudek P., Frankowski M., Siepak J. Trace element distribution in the snow cover from an urban area in central Poland // *Environmental monitoring and assessment*. – 2015. – V. 187. – № 5. – P. 225–240.
2. Pan Y., Wang Y. Atmospheric wet and dry deposition of trace elements at 10 sites in Northern China // *Atmospheric Chemistry and Physics*. – 2015. – V. 15. – № 2. – P. 951–972.
3. Urban snow indicates pollution originating from road traffic / K. Kuoppamäki, H. Setälä, A. Rantalainen, D. Kotze // *Environmental Pollution*. – 2014. – V. 195. – P. 56–63.
4. Determination of major and trace elements in snow in Tianjin, China: a three-heating-season survey and assessment / G. Wu, Q. Wei, C. Sun, J. Gao, L. Pan, L. Guo // *Air Quality, Atmosphere and Health*. – 2016. – V. 9. – № 6. – P. 687–696.
5. Geochemical Approach to Human Health Risk Assessment of Inhaled Trace Elements in the Vicinity of Industrial Enterprises in Tomsk, Russia / N. Osipova, E. Filimonenko, A. Talovskaya, Y. Yazikov // *Human and Ecological Risk Assessment: an International Journal*. – 2015. – V. 21. – № 6. – P. 1664–1685.
6. Role of snow in the fate of gaseous and particulate exhaust pollutants from gasolinepowered vehicles / Y. Nazarenko, S. Fournier, U. Kurien, R. Rangel-Alvarado, O. Nepotchatykh, P. Seers, P. Ariya // *Environmental Pollution*. – 2017. – V. 223. – P. 665–675.
7. Evaluating the suitability of different environmental samples for tracing atmospheric pollution in industrial areas / A. Francová, V. Chrástný, H. Šillerová, M. Vitková, J. Kocourková, M. Komárek // *Environmental Pollution*. – 2017. – V. 220. – P. 286–297.
8. Surber S., Simonton D. Disparate impacts of coal mining and reclamation concerns for West Virginia and central Appalachia // *Resources Policy*. – 2017. – V. 54. – P. 1–8.
9. Ito S., Yokoyama T., Asakura K. Emissions of mercury and other trace elements from coal-fired power plants in Japan // *Science of the Total Environment*. – 2006. – V. 368. – № 1. – P. 397–402.
10. Yu X. Coal mining and environmental development in southwest China // *Environmental Development*. – 2017. – V. 21. – P. 77–86.
11. Hota P., Behera B. Coal mining in Odisha: an analysis of impacts on agricultural production and human health // *The Extractive Industries and Society*. – 2015. – V. 2. – № 4. – P. 683–693.
12. Ghose M., Majee S. Characteristics of hazardous airborne dust around an Indian surface coal mining area // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2007. – V. 130. – № 1–3. – P. 17–25.
13. Zakharov Y., Bondareva L. Simulation of Domestic and Industrial Wastewater Disposal in Flooded Mine Workings // *Procedia Engineering*. – 2015. – V. 117. – P. 389–396.
14. Limanskiy A., Vasilyeva M. Using of low-grade heat mine water as a renewable source of energy in coal-mining regions // *Ecological Engineering*. – 2016. – V. 91. – P. 41–43.
15. Савичев О.Г., Иванов А.О. Атмосферные выпадения в бассейне Средней Оби и их влияние на гидрохимический сток рек // *Известия Российской академии наук. Серия географическая*. – 2010. – № 1. – С. 63–70.
16. Шатилов А.Ю. Вещественный состав и геохимическая характеристика атмосферных выпадений на территории Обского бассейна: дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 2001. – 24 с.
17. Characterization of solid airborne particles deposited in snow in the vicinity of urban fossil fuel thermal power plant (Western Siberia) / A.V. Talovskaya, E.G. Yazikov, E.A. Filimonenko, J.-C. Lata, J. Kim, T.S. Shakhova // *Environmental Technology*. – 2017. – URL: <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2017.1354075> (дата обращения 15.09.2017).
18. Gorbacheva N., Benjamin K. Pain without gain? Reviewing the risks and rewards of investing in Russian coal-fired electricity // *Applied Energy*. – 2015. – V. 154. – P. 970–986.
19. Способ определения загрязнённости снегового покрова техногенными компонентами: пат. № 2229737 Россия, МПК7 G 01 V 9/00 заявл. 17.10.2002; опубл. 27.05.2004.
20. Разработка и апробация локальной модели выпадения загрязняющих веществ промышленного происхождения из атмосферы на подстилающую поверхность / А.А. Быков, Е.Л. Счастливцев, С.Г. Пушкин, М.Ю. Климович // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2002. – Т. 10. – № 5. – С. 563–574.
21. Методика расчета осредненных за длительный период концентраций выбрасываемых в атмосферу вредных веществ (дополнение к ОНД-86). – СПб.: ГГО им. А.И. Воейкова, 2005. – 17 с.
22. Газиев Я.И., Соснова А.К. Физико-математическое моделирование процесса аэрозольного загрязнения почв промышленными дымовыми выбросами в атмосферу и продуктами их физико-химических превращений // *Труды ИЭМ*. – Л.: Гидрометеоздат, 1987. – Вып. 14 (129). – С. 3–15.
23. Моделирование загрязнения почвы атмосферными выбросами от промышленных объектов угледобывающего региона / А.А. Быков, Е.Л. Счастливцев, С.Г. Пушкин, О.В. Смирнова // *Ползуновский вестник*. – 2006. – № 2. – С. 209–217.
24. Программный комплекс «ЭРА-ВОЗДУХ»; сертификат соответствия на ПК ЭРА-Воздух N RA.RU.SP09.H00115 (действует до 25.12.2018); URL: <https://lpp.ru/> (дата обращения 15.09.2017).
25. Organic Carbon in the City Territories of the South of West Siberia / V.F. Raputa, V.V. Kokovkin, S.V. Morozov, T.V. Yaroslavtseva // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2016. – Т. 24. – № 4. – С. 483–489.
26. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

Поступила 20.09.2017 г.

Информация об авторах

Осипова Н.А., кандидат химических наук, доцент кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Быков А.А., кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Кемеровского филиала Института вычислительных технологий СО РАН.

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

Николаенко А.Н., магистрант кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Язиков Е.Г., доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ларин С.А., кандидат медицинских наук, старший научный сотрудник Института экологии человека ФИЦ УУХ СО РАН.

UDC 551.578.46:504.4:622.333.012

COAL PRODUCER EFFECT ON SNOW COVER POLLUTION AT ADJACENT URBAN TERRITORIES (CASE STUDY OF MEZHDURECHENSK)

Nina A. Osipova¹,
osipova@tpu.ru

Anatoly A. Bykov²,
bykov@icc.kemsc.ru

Anna V. Talovskaya¹,
talovskaj@yandex.ru

Alexandr N. Nikolaenko¹,
saiiiek@mail.ru

Egor G. Yazikov¹,
yazikoveg@tpu.ru

Sergey A. Larin³,
larin57@list.ru

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

² Kemerovo Division of Institute of Computational Technologies of the Siberian Branch of the RAS,
21, Rukavishnikov street, Kemerovo, 650025, Russia.

³ Institute of Human Ecology of the Siberian Branch of the RAS,
10, Leningradsky avenue, Kemerovo, 650065, Russia.

The relevance of the research is caused by the need to study the specific character of coal producer dust input effect on pollution of adjacent urban territories.

The main aim of the research is to evaluate the dust load level using the computational and experimental techniques in the area of coal producer effect by snow cover survey data.

Objects of the research are snow samples taken by the square scheme in the town area and by the vector scheme in directions from the town to coal enterprises.

Methods: atmogeochemical, calculation using the model of long-term particle fallout from atmosphere to the surface.

Results. Regions with maximum values of dust load are in the area of open cut (459 mg/m²·day) and mine (422 mg/m²·day), by the gradation these values correspond to high level of pollution. High values of dust load (200–245 mg/m²·day) within the limits of the town correspond to location of coal boiler houses with open storage. On the outskirts of central and eastern parts of the town the dust load is additionally formed due to the dust wind transfer from closely located coal plants. The studied areas form the range by the decrease of mean value of dust load level: the south-west direction from town to open-cut coal mine (260±45 mg/m²·day) > the north-east direction from town to coal mine (153±71 mg/m²·day) > the eastern part of the town (131±12 mg/m²·day) > the western part of the town (128±17 mg/m²·day) > the south-west direction from town to tourist camp (30±1 mg/m²·day). Excess ratio of ambient dust load amounts to 24,8; 14,6; 12,5; 12,2; 2,9, respectively, at the studied areas. A part of industrial particles, including coal dust, soot, slags, aluminosilicate micro-spherule, fibers, is maximum in the territory, adjacent to the open-cut coal mine (85 %) and coal mine (88 %), and it is lower within the limits of the town (76–79 %). Content of coal particles, prevailing in all studied samples, changes from 20–23 % in the town to 44–82 % near the coal mine and open-cut coal mine; coal dust input in this case is considerably lower at underground mining than at open-cut coal mine. In the town a part of the particles, distinguishing coal burning (carbon coal), amounts to 33–36 %. The authors have compared the calculated coal dust values with those determined by the experiment. The well-significant correlation ratios for western and eastern parts of the town, the area of open-cut coal mine and tourist camp amounted to 0,66 (11 samples); 0,83 (21 samples); 0,73 (9 samples); 0,76 (6 samples) respectively. The model of the long-term fallout reflects rather well the change in quantitative precipitation indices in the studied territories. The results of modeling may be further used to assess chronic inhalation risks for population health, based on average annual concentrations.

Key words:

Snow cover, dust load, coal boiler house, coal mines, long-term fallout model.

The research was partially financially supported by the RFBR grant (no. 16–45–700184p_a). The research was carried out at National Research Tomsk Polytechnic University within the program of TPU competitive growth among the leading world research centers.

REFERENCES

1. Siudek P., Frankowski M., Siepak J. Trace element distribution in the snow cover from an urban area in central Poland. *Environmental monitoring and assessment*, 2015, vol. 187, no. 5, pp. 225–240.
2. Pan Y., Wang Y. Atmospheric wet and dry deposition of trace elements at 10 sites in Northern China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 951–972.
3. Kuoppamäki K., Setälä H., Rantalainen A., Kotze D. Urban snow indicates pollution originating from road traffic. *Environmental Pollution*, 2014, vol. 195, pp. 56–63.
4. Wu G., Wei Q., Sun C., Gao J., Pan L., Guo L. Determination of major and trace elements in snow in Tianjin, China: a three-heating-season survey and assessment. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 2016, vol. 9, no. 6, pp. 687–696.
5. Osipova N., Filimonenko E., Talovskaya A., Yazikov E. Geochemical Approach to Human Health Risk Assessment of Inhaled Trace Elements in the Vicinity of Industrial Enterprises in Tomsk, Russia. *Human and Ecological Risk Assessment: an International Journal*, 2015, vol. 21, no. 6, pp. 1664–1685.
6. Nazarenko Y., Fournier S., Kurien U., Rangel-Alvarado R., Nepotchatykh O., Seers P., Ariya P. Role of snow in the fate of gaseous and particulate exhaust pollutants from gasoline-powered vehicles. *Environmental Pollution*, 2017, vol. 223, pp. 665–675.
7. Francová A., Chrástný V., Šillerová H., Vítková M., Kocourková J., Komárek M. Evaluating the suitability of different environmental samples for tracing atmospheric pollution in industrial areas. *Environmental Pollution*, 2017, vol. 220, pp. 286–297.
8. Surber S., Simonton D. Disparate impacts of coal mining and reclamation concerns for West Virginia and central Appalachia. *Resources Policy*, 2017, vol. 54, pp. 1–8.
9. Ito S., Yokoyama T., Asakura K. Emissions of mercury and other trace elements from coal-fired power plants in Japan. *Science of the Total Environment*, 2006, vol. 368, no. 1, pp. 397–402.
10. Yu X. Coal mining and environmental development in southwest China. *Environmental Development*, 2017, vol. 21, pp. 77–86.
11. Hota P., Behera B. Coal mining in Odisha: an analysis of impacts on agricultural production and human health. *The Extractive Industries and Society*, 2015, vol. 2, no. 4, pp. 683–693.
12. Ghose M., Majee S. Characteristics of hazardous airborne dust around an Indian surface coal mining area. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, vol. 130, no. 1–3, pp. 17–25.
13. Zakharov Y., Bondareva L. Simulation of Domestic and Industrial Wastewater Disposal in Flooded Mine Workings. *Procedia Engineering*, 2015, vol. 117, pp. 389–396.
14. Limanskiy A., Vasilyeva M. Using of low-grade heat mine water as a renewable source of energy in coal-mining regions. *Ecological Engineering*, 2016, vol. 91, pp. 41–43.
15. Savichev O., Ivanov A. Atmospheric losses in the middle Ob river basin and their influence on a hydrochemical runoff of the rivers. *Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Geograficheskaya*, 2010, no. 1, pp. 63–70. In Rus.
16. Shatilov A. *Veschestvennyy sostav i geokhimicheskaya kharakteristika atmosferynykh vyipadeniy na territorii Obskogo basseyna*. Dis. Kand. nauk [Material composition and geochemical characteristic of atmospheric fallout in the territory of Ob basin. Cand. Diss.]. Tomsk, 2001. 24 p.
17. Talovskaya A.V., Yazikov E.G., Filimonenko E.A., Lata J.-C., Kim J., Shakhova T.S. Characterization of solid airborne particles deposited in snow in the vicinity of urban fossil fuel thermal power plant (Western Siberia). *Environmental Technology*, 2017. Available at: <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2017.1354075> (accessed 15 September 2017).
18. Gorbacheva N., Benjamin K. Pain without gain? Reviewing the risks and rewards of investing in Russian coal-fired electricity. *Applied Energy*, 2015, vol. 154, pp. 970–986.
19. Yazikov E.G., Shatilov A.Yu., Talovskaya A.V. *Sposob opredeleniya zagryaznennosti snegovogo pokrova tekhnogennymi komponentami* [Method for determining snow cover pollution with man-made components]. Patent RF, no. 2229737, 2004.
20. Bykov A.A., Schastlivtsev E.L., Pushkin S.G., Klimovich M.Yu. Razrabotka i aprobatsiya lokalnoy modeli vypadeniya zagryaznyayushchikh veshchestv promyshlennogo proiskhozhdeniya iz atmosfery na podstilayushchuyu poverkhnost [Development and testing the local model of human-made pollutant fallout from atmosphere to the substrate]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2002, vol. 10, no. 5, pp. 563–574.
21. *Metodika rascheta osrednennykh za dlitelny period kontsentratsiy vybrasyvaemykh v atmosferu vrednykh veshchestv (dopolnenie k OND-86)* [Technique for calculating the average concentrations of contaminant injected into atmosphere for a long period (supplement to OND-86)]. St-Petersburg, GGO im. A.I. Voeykova, 2005. 17 p.
22. Gaziev Ya.I., Sosnova A.K. Fiziko-matematicheskoe modelirovaniye protsessov aeralnogo zagryazneniya pochvy promyshlennymi dymovymi vybrosami v atmosferu i produktami ikh fiziko-khimicheskikh prevrashcheniy [Physical and mathematical modeling of aerial soil contamination with industrial smoke emissions into atmosphere and with the products of their physical and chemical conversions]. *IEM Proc. Moscow, Gidrometeoizdat Publ.*, 1987. Iss. 14 (129), pp. 3–15.
23. Byikov A.A., Schastlivtsev E.L., Pushkin S.G., Smirnova O.V. Modelirovaniye zagryazneniya pochvy atmosferynymi vybrosami ot promyshlennykh obektov ugledobnyayushchego regiona [Modeling soil pollution with atmospheric emissions from industrial enterprises]. *Polzunovskiy vestnik*, 2006, no. 2, pp. 209–217.
24. *The program complex «ERA-AIR»*; certificate of compliance on the PC ERA-Air N RA.RU.SP09.N00115 (valid until 25.12.2018); Available at: <https://lpp.ru/> (accessed 15 September 2017).
25. Raputa V.F., Kokovkin V.V., Morozov S.V., Yaroslavl'tseva T.V. Organic Carbon in the City Territories of the South of West Siberia. *Chemistry for sustainable development*, 2016, vol. 24, no. 4, pp. 483–489.
26. Saet Yu.E., Revich B.A., Yanin E.P. *Geokhimiya okruzhayushchey sredy* [Geochemistry of the environment]. Moscow, Nedra Publ., 1990. 335 p.

Received: 20 September 2017.

Information about the authors

Nina A. Osipova, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Anatolii A. Bykov, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Computational Technologies of the Siberian Branch of the RAS.

Anna V. Talovskaya, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexandr N. Nikolaenko, master, National Research Tomsk Polytechnic University.

Egor G. Yazikov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Sergey A. Larin, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Human Ecology of the Siberian Branch of the RAS.

УДК 553.98

РАЙОНИРОВАНИЕ НИЖНЕМЕЛОВЫХ РЕЗЕРВУАРОВ КОЛТОГОРСКОГО МЕЗОПРОГИБА ПО ПЛОТНОСТИ ГЕНЕРАЦИИ И АККУМУЛЯЦИИ БАЖЕНОВСКИХ НЕФТЕЙ

Стоцкий Виталий Валерьевич¹,
Stotskiy_VV@sibmail.com

Осипова Елизавета Николаевна¹,
osipovaen@list.ru

Исаева Ольга Степановна²,
isaeva_sah@mail.ru

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

² Томский филиал ФБУ «Территориальный фонд геологической информации по Сибирскому федеральному округу»,
Россия, 634034, г. Томск, ул. Мокрушина, 9, стр. 16.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью воспроизводства и расширения ресурсной базы нефтегазового комплекса Томской области.

Цель работы: определить первоочередные районы для поисков и освоения нижнемелового нефтегазоносного комплекса в пределах Колтогорского мезопргиба и структур обрамления.

Объекты исследования: нефтематеринская баженовская свита, ачимовский резервуар и шельфовый резервуар неокома.

Методы исследования: геокартирование толщин резервуаров; компьютерные палеотектонические и палеотемпературные реконструкции осадочного чехла, включая нефтематеринские отложения; картирование по геотемпературному критерию очагов интенсивной генерации баженовских нефтей; интегральная оценка распределения плотности генерированных нефтей; комплексная оценка и анализ распределения плотности аккумулярованных нефтей в ачимовском и шельфовом резервуарах неокома; районирование резервуаров по плотности аккумулярованных нефтей

Результаты исследования. Дана объемно-площадная характеристика ачимовского и шельфового резервуаров неокома – построены карты суммарных толщин 8-ми циклитов ачимовских и 6-ти циклитов шельфовых отложений; на 17 ключевых моментов геологического времени реконструирована термическая история баженовских отложений в разрезах 48-ми глубоких скважин; выделены палеоочаги генерации баженовских нефтей; построена карта распределения плотности генерированных нефтей; построены карты распределения плотности аккумулярованных ресурсов, и выполнено районирование ачимовского и шельфового резервуаров; определены перспективные районы поисков для ачимовского резервуара – земли северо-восточной части Каймысовского свода и его сочленения с Черемшанской и Ледянской мезоседловинами, с Колтогорским мезопргибом, земли сочленения Трайгородского мезовала с Колтогорским мезопргибом; определены перспективные районы поисков для шельфового резервуара – земли сочленения Черемшанской мезоседловины и Колтогорского мезопргиба, а также территории Трайгородского мезовала.

Выводы. Сопоставление прямых признаков нефтеносности и прогнозных районов высоких перспектив клиноформных и мелко-водно-шельфовых отложений показало определенную согласованность – порядка 66 % для ачимовского резервуара и около 62 % для шельфовых отложений неокома. Районирование резервуаров определило первоочередные площади для проведения поисковых работ в нижнемеловых отложениях: земли северо-восточной части Каймысовского свода и его сочленения с Черемшанской и Ледянской мезоседловинами, с Колтогорским мезопргибом, а также земли Трайгородского мезовала. Аргументировано комплексирование данных геотермии для решения нефтепоисковых задач.

Ключевые слова:

Нижнемеловые резервуары, баженовская свита, палеотемпературные реконструкции, плотность генерации и аккумуляции нефтей, Колтогорский мезопргиб.

Введение

В Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции неомский комплекс пород один из наиболее перспективных в отношении нефтегазоносности. Отложения неокома представляются косошлой моделью, так называемыми клиноформами. Модель клиноформного строения неокома развивается, уточняется и детализируется уже более 50 лет, начиная с работ Ф.Г. Гурари [1], и по настоящий день [2, 3]. В нижней части мелового разреза – неоме, в ачимовских отложениях, открыты крупные промышленные залежи углеводородов (УВ) практически на всей территории Западной Сибири, за исключением юго-востока [4].

В настоящей работе, являющейся продолжением исследований в пределах Колтогорского мезопргиба и структур его обрамления [5, 6], задача выделения перспективных районов на поиски залежей в неоме решена путем совместного анализа данных о распространении ачимовского и шельфового резервуара, а также результатов палеотектонических и палеотемпературных реконструкций. Палеоочаги генерации баженовских нефтей выделены по результатам математического моделирования термической истории баженовских отложений, рассеянное органическое вещество (РОВ) которых является источником формирования залежей УВ в ловушках верхнеюрского и мелового

нефтегазоносных комплексов (НГК), а нефтеперспективные районы определены для клиноформных и шельфовых отложений неокома раздельно. Ранее подобные исследования выполнены для территории Нюрольской мегавадины и структур обрамления [7, 8].

Краткая характеристика территории исследований

Большую часть территории исследований занимает Колтогорский мезопрогиб – отрицательный тектонический элемент II порядка на юго-востоке Западной Сибири (рис. 1, А). Территория исследования расположена в пределах сочленения трех нефтегазоносных областей – Среднеобской, Каймысовской и Васюганской.

Высокий углеводородный потенциал территории обусловлен повсеместным распространением материнских *баженовских отложений* мощностью от 8 до 32 м, высоким содержанием органи-

ческого углерода $C_{орг}$ до 12,5 % и катагенетическим преобразованием градаций $МК_1^1$ – $МК_1^2$ [9]. Продуктивными НГК на этих землях являются: меловой, верхнеюрский, среднеюрский, нижнеюрский и палеозойский. В пределах территории исследования открыто более 40 месторождений УВ.

Неокомский НГК характеризуется сложным геологическим строением пластов от берриаса до нижнего апта, преимущественным развитием неантиклинальных ловушек литологического и комбинированного типов [10]. В пределах неокомского НГК выделяются два нефтегазоперспективных комплекса отложений: клиноформный и шельфовый.

Клиноформные отложения на исследуемой территории нефтегазоносны на Вахском, Даненбергском, Советском и Столбовом месторождениях. Залежи УВ в *шельфовом резервуаре* обнаружены на Аленкинском, Вахском, Конторович-

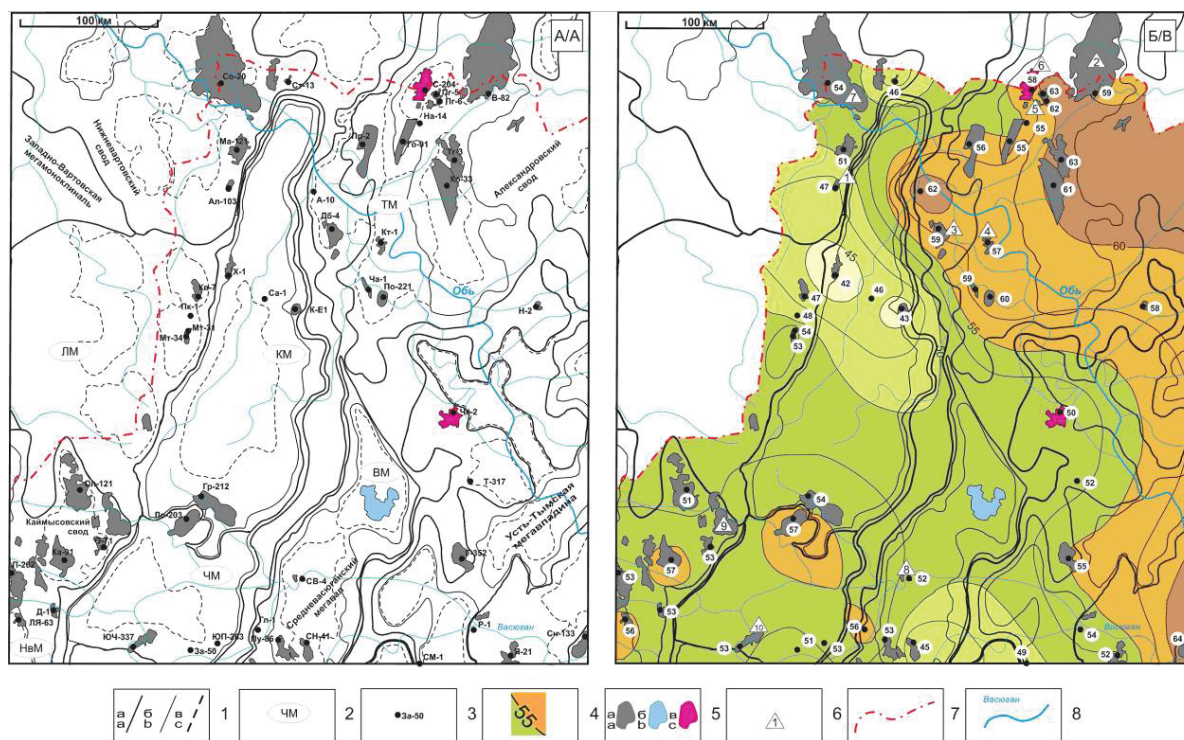


Рис. 1. Схематические карты нефтегазоносности (А) на тектонической основе [11] и распределения значений плотности теплового потока из доюрского основания (Б) Колтогорского мезопрогиба: 1 – контуры тектонических элементов: а) надпорядковые и I-го порядка; б) II-го порядка; в) III-го порядка; 2 – условный индекс структур II порядка; 3 – скважина палеотемпературного моделирования и ее условный индекс (на Б для каждой скважины указано расчетное значение плотности теплового потока, мВт/м²); 4 – изолинии расчетных значений теплового потока, мВт/м²; 5 – месторождение углеводородов: а) нефтяное; б) газоконденсатное; в) нефтегазоконденсатное; 6 – условный номер для месторождений неокома; 7 – граница Томской области; 8 – речная сеть. Структуры II порядка: ТМ – Трайгородский мезовал, ВМ – Васюганский мезовал, НвМ – Нововасюганский мезовал, КМ – Колтогорский мезопрогиб, ЛМ – Ледянская мезоседловина; ЧМ – Черемшанская мезоседловина

Fig. 1. Overview diagram of the oil and gas potential (А) of the Koltogor mezodepression and its framing structure based on the tectonic foundation [11] and heat flow density distribution from Pre-Jurassic basement: 1 are the contours of the tectonic elements of the: а – I; б – II; в – III order; 2 is the index of 2nd order structures; 3 is the paleotemperature modeling well and its index (at B the estimated value of the heat flow density, mW/m²); 4 are the contour lines of calculated values of heat flow; 5 are the contours of the fields: а – oil; б – gas condensate; в – oil and gas condensate; 6 is the index of Neocomian field; 7 is the region boundary; 8 is the river system. 2nd order structures: ТМ – the Traygorod mezoswell; ВМ – the Vasyugan mezoswell; НвМ – the New-Vasyugan mezoswell; КМ – the Koltogor mezodepression; ЛМ – the Ledyansk mezosaddle; ЧМ – the Cheremshanka mezosaddle

Таблица 1. Характеристика месторождений Колтогорского мезопрогиба с залежами в меловом нефтегазоносном комплексе
Table 1. Characteristics of the fields of the Koltogor mezodepression with deposits in Cretaceous oil and gas bearing complex

Месторождение Field	Условный номер месторождения (рис. 1, Б) Index of the field (Fig. 1. B)	Фазовое состояние Phase state	Горизонт, пласт Reservoir	
Аленкинское/Alenskoye	1	Нефть/Oil	Б ₁₀	
Вахское/Vakhskoye	2		А ₁ , Б ₀ , Б ₈₋₁₀ , Б ₁₅	
Даненбергское/Danenbergovskoye	3		А ₆ , Б ₀ , Б ₁₆₋₂₀	
Конторовичское/Kontorovichskoye	4		Б ₉	
Приграничное/Prigranichnoe	5		Б ₉ , Б ₁₂ , Б ₁₃	
Северное/Severnoe	6	Газ/Gas	Б ₉ , Б ₁₂	
		Нефть/Oil	А ₂₋₄ , Б ₁ , Б ₈ , Б ₁₀	
Советское/Sovetskoye	7	Газ/конденсат/Gas/condensate	А ₄ , А ₉₋₁₂ , Б ₀₋₄ , Б ₇₋₁₀	
Средневасюганское/Srednevasyuganskoye	8	Нефть/Oil	А ₁₋₄ , А ₆ , А ₈ , Б ₀₋₆ , Б ₈₋₉ , Б ₁₆ , Б ₁₈	
Столбовое/Stolbovoye	9		Б ₁₂	
Южно-Черемшанское Yuzhno-Cheremshanskoye	10		Б ₁₈	
			А ₂₋₇ , А ₉₋₁₀ , Б ₄₋₁₀ , Б ₁₂₋₁₃	
		Газ/Gas	А ₂₋₇ , Б ₀ , Б ₄₋₁₃	

ском, Приграничном, Северном, Советском, Средневасюганском и Южно-Черемшанском месторождениях (табл. 1).

Здесь используется индексация и стратиграфическая привязка томских геологов [12]. В настоящей работе материалы испытаний глубоких скважин шельфовых отложений рассмотрены в пределах пластов-коллекторов тарской свиты, а клино-

формных – в объеме пластов-коллекторов, приуроченных к куломзинской свите.

Картирование ачимовского и шельфового резервуаров

На основе работы [12] было обобщено развитие клиноформных отложений неокома (рис. 2). На рис. 2, А показана схема расположения и тол-

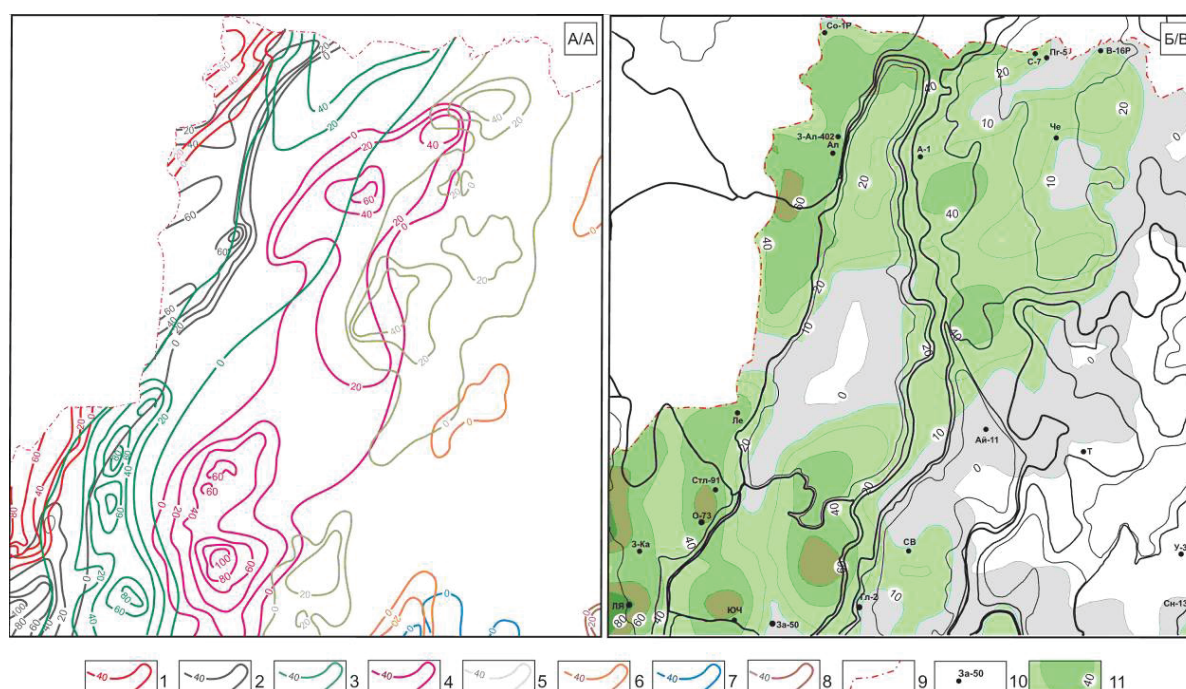


Рис. 2. Схематические карты изопакит клиноформ по циклитам неокома (А) по данным [12] и суммарных толщин ачимовского резервуара (Б) Колтогорского мезопрогиба. Изопакиты клиноформ циклитов, м: 1 – Первомайский, 2 – Лонтынь-Яхский, 3 – Столбовой, 4 – Вахский, 5 – Назинский, 6 – Нюрольский, 7 – Казанский, 8 – Пудинский; 9 – граница Томской области; 10 – скважины, испытанные в клиноформных отложениях и их условный индекс, 11 – суммарные толщины, м. Остальные условные обозначения те же, что на рис. 1

Fig. 2. Schematic maps of isopachits of Clinoforms by Neocom (A) cyclites according to [12] and summary thicknesses of Achimov reservoir (B) of the Koltogor mezodepression. Contours of cyclites, m: 1 – Pervomaiskoye, 2 – Lontyn-Yakh, 3 – Stolbovoy, 4 – Vakh, 5 – Nazinskoye, 6 – Nyurolka, 7 – Kazanka, 8 – Pudino; 9 is the boundary of the Tomsk region; 10 are the wells tested in Clinoform sediments and their conditional index, 11 is the total thickness, m. The remaining symbols are the same as in Fig. 1

щины клиноформных коллекторов восьми циклитов. На основе этой схемы построена карта суммарных толщин ачимовского резервуара (рис. 2, Б).

Наибольшие толщины ачимовского резервуара (до 80 м) картируются на северо-восточном склоне Каймысовского свода, до 60 м – в зоне сочленения Черемшанской мезоседловины и Васюганского мезовала, а также в зоне сочленения Ледянской мезоседловины и Нижневартовского свода. Клиноформные отложения (до 40 м) распространены в северной части мезопргиба, западной части Трайгородского мезовала. Отсутствие ачимовского резервуара обозначается «окном» в центральной части Колтогорского мезопргиба и на большей части площадей востока территории исследований.

Ниже приведен фрагмент сформированной базы данных (табл. 2), включающей результаты испытаний глубоких скважин, вскрывших отложения тарской свиты Колтогорского мезопргиба и структур обрамления, и их сопоставление с результатами последующего прогнозного районирования ачимовского резервуара. Эта база включает 58 скважин, 66 интервалов испытаний.

Аналогично, на основе работ [10, 12], было обобщено развитие нижнемеловых мелководно-

шельфовых отложений неокома для Колтогорского мезопргиба и структур его обрамления (рис. 3). На рис. 3, А показана схема расположения и толщины шельфовых коллекторов шести циклитов. На основе этой схемы построена карта суммарных толщин шельфового резервуара неокома (рис. 3, Б).

Наиболее мощные пласты шельфового резервуара (до 80 м) картируются в пределах западной части Трайгородского мезовала и в зоне сочленения Черемшанской мезоседловины и Колтогорского мезопргиба. Мелководно-шельфовые отложения распространены по всей территории исследований и выклиниваются к западной границе Томской области – Нижневартовскому своду и Ледянской мезоседловине.

Ниже приведен фрагмент сформированной базы данных (табл. 3), включающей результаты испытаний глубоких скважин, вскрывших отложения куломзинской свиты Колтогорского мезопргиба и структур обрамления, и их сопоставление с результатами последующего прогнозного районирования шельфового резервуара. Эта база включает 37 скважин, 37 интервалов испытаний.

Таблица 2. Результаты* испытаний пластов-коллекторов тарской свиты и их сопоставление с последующим прогнозированием ачимовского резервуара (фрагмент базы данных)

Table 2. Results* of well tests in Tara formation reservoir and its matching with zoning of Achimov reservoir (fragment of database)

Название месторождения (площади) Field	Условный индекс скважины (рис. 2, Б) Well (Fig. 2, B)	Интервал (глубина) испытания, м Interval (depth) of the well test	Пласты Reservoirs	Приток, м³/сут. Flow, m³/day	Тип флюида Fluid type	Степень перспективности по результатам районирования Value of prospects by zoning	Согласованность районирования с испытаниями** Coherency of zoning with well tests**
Айгольская Aygol'skaya	Ай-11	2068...2076	Б ₁₃	46,6	вода/water	3	+
		2028...2035	Б ₁₂	56,9		3	+
Александровская Aleksandrovskaya	A-1	2167...2170	Б ₁₁	57,6		2	+/-
Западно-Катлыгинская Zapadno-Katylginskaya	3-Ка-14	2441...2470	Б ₁₅	«сухо»/no inflow	–	1	?
	3-Ка-105	2241...2261	Б ₁₁	28,0	вода/water	1	–
Западно-Аленкинское Zapadno-Aleninskoe	3-Ал-402	2159...2174	Б ₁₁	8,6		3	+
		2200...2221	Б ₁₂	6,7		3	+
Заячья/Zayachya	За-50	2564...2624	Б ₁₀	0,5		3	+
Советское/Sovetskoe	Со-1Р	2130...2135	Б ₈	277,0	нефть/oil	2	+
Чебачье/Chebache	Ч-217	1932...1970	–	15		3	–
	Ч-219	1888...1908	Б ₁₂	5,5	вода/water	3	+
Южно-Черемшанское Yuzhno-Cheremshanskoe	ЮЧ-216Р	2545...2552	Б ₁₃	12,5/0,495 тыс.	нефть/газ/oil/gas	1	+
	ЮЧ-226Р	2414...2424 2428...2430	Б ₁₃	33,7	нефть/oil	1	+
	ЮЧ-335Р	2310...2315	Б ₁₁	120,0	вода/пленка нефти water/oil traces	1	–

*Данные испытаний глубоких скважин изучены и сведены из первичных «дел скважин», отчетов по подсчету запасов, из отчетов оперативного анализа и обобщения геолого-геофизических материалов по Томской области (материалы Томского филиала ФБУ «Территориальный фонд геологической информации по СФО»).

** «+» – полная согласованность, «–» – несогласованность, «+/-» – неоднозначность согласованности, «?» – согласованность не определена.

*The data of deep wells testing are studied and linked from the «well file», reserves assessment reports, reports of operational analysis and generalization of geology and geophysical evidence in Tomsk region (materials of Tomsk branch of «Territorial fund of geological information in SFD»).

** «+» – full matching, «–» – non matching, «+/-» – ambiguity of matching, «?» – matching is not defined.

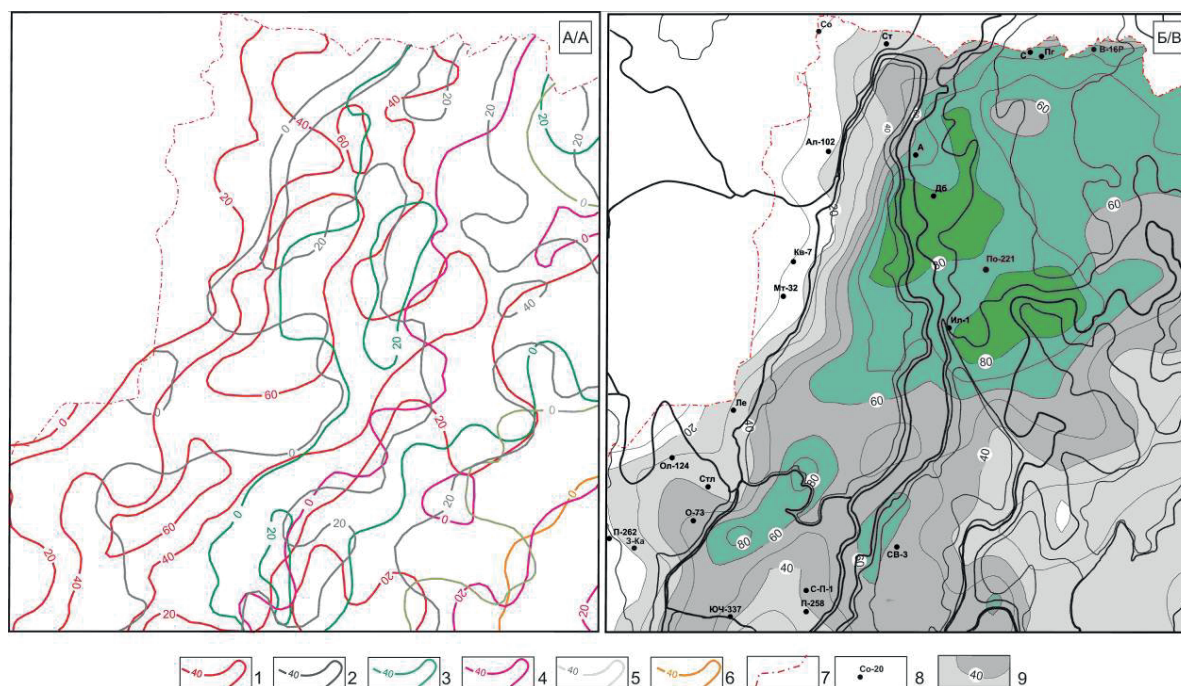


Рис. 3. Схематические карты изопакит мелководно-шельфовой части циклитов (А) и суммарных толщин шельфовых пластов (Б) неокома Колтогорского мезопргиба. Изопакиты циклитов, м: 1 – Первомайский, 2 – Лонтын-Яхский, 3 – Столбовой, 4 – Вахский, 5 – Назинский, 6 – Нюрольский, 7 – граница Томской области, 8 – скважины, испытанные в шельфовых отложениях, и их условный индекс, 9 – суммарные толщины, м. Остальные условные обозначения те же, что на рис. 1

Fig. 3. Schematic maps of isopachits of Shelf part of (A) cyclites according to [12] and summary thicknesses of Shelf reservoir (B) of the Koltogor mezodepression. Contours of cyclites, m: 1 – Pervomayskoe, 2 – Lontyn-Yakh, 3 – Stolbovoy, 4 – Vakh, 5 – Nazinskoe, 6 – Nyurolka; 7 – boundary of the Tomsk region; 8 – wells tested in Clinoform sediments and their conditional index, 9 – total thickness, m. The rest symbols are the same as in Fig. 1

Картирование теплового потока

Для восстановления тектонической и термической истории нефтематеринских баженовских отложений применен метод палеотемпературного моделирования, основанный на численном решении уравнения теплопроводности горизонтально-слоистого твердого тела с подвижной верхней границей [7, 13].

Объектом палеотемпературного моделирования является осадочный разрез представительной глубокой скважины. Такие скважины выбраны по следующим критериям, выполняемым, как правило, одновременно: 1) наличие замеров пластовых температур, используемых в качестве «наблюденных» для палеотемпературного моделирования; 2) наличие ощутимых притоков флюида при испытании пластов, что повышает достоверность пластовых температур; 3) наличие определений геотемператур по отражательной способности витринита (ОСВ), используемых в качестве «наблюденных», что существенно повышает достоверность результатов палеотемпературного моделирования. Скважины расположены как в депрессионных зонах, так и в пределах положительных структур (рис. 1, А).

Расчет палеотемператур состоит из двух этапов. На первом, по распределению температур,

«наблюденных» в разрезе скважины, рассчитывается тепловой поток через поверхность основания осадочного чехла, т. е. решается обратная задача геотермии. На втором этапе, с известным значением теплового потока, решаются прямые задачи геотермии – непосредственно рассчитываются температуры в материнской свите на заданные моменты геологического времени.

Опыт диагностики уровня катагенеза органического вещества и вмещающих пород углепетрографическими методами показывает [9], что погрешность измерения ОСВ в иммерсии (R_{vi}^0 в интервале 0,5–0,8 %) составляет около 0,01 %. Это, в последующем, обуславливает переход от R_{vi}^0 к геотемпературам (в интервале 80–120 °С) с ошибкой порядка 2 °С. В случае использования данных ОСВ указывается время срабатывания «максимального палеотермометра».

Опыт использования для палеотемпературного моделирования в качестве «наблюденных» измерений пластовых температур и палеотемператур, определенных по ОСВ, свидетельствует [7], что уровень «белого шума», как в измерениях пластовых температур, так и в определениях по ОСВ, одного уровня и составляет порядка ± 2 °С.

Ниже приведен фрагмент сформированной базы данных (табл. 4), включающей пластовые тем-

Таблица 3. Результаты* испытаний пластов-коллекторов куломзинской свиты и их сопоставление с последующим прогнозным районированием шельфового резервуара (фрагмент базы данных)

Table 3. Results* of well tests in kulomzin formation reservoir and its matching with zoning of Shelf reservoir (fragment of database)

Название месторождения (площади) Field	Условный индекс скважины (рис. 3, Б) Well (Fig. 3, B)	Интервал (глубина) испытания, м Interval (depth) of well test, m	Пласты Reservoirs	Приток, м³/сут. Flow, m³/day	Тип флюида Fluid type	Степень перспективности по результатам районирования Value of prospects by zoning	Согласованность районирования с испытаниями** Coherency of zoning with well tests**
Аленкинское/Alenkinskoe	Ал-102	2462...2472	Б ₁₆₋₂₀	3,1	вода/water	3	+
Александровская Aleksandrovskaya	А-1	2352...2360	ачим.	0,1/0,3	нефть/вода/oil/water	1	+/-
	А-2	2478...2487	ачим.	0,6	вода/пленка нефти water/oil marks	1	–
	А-3	2422...2433	ачим.	0,1	вода/water	1	–
Вахское/Vakhskoe	В-16Р	2064...2073	ачим.	1,1	нефть/oil	1	+
Даненбергское Danenbergovskoe	ДБ-5	2364...2372	Б ₁₆₋₂₀	«сухо»/no inflow	–	1	?
	ДБ-6	2358...2361		1,6	нефть/oil	1	+
Западно-Катыльгинское Zapadno-Katylginskoe	З-Ка-18Р	2527...2555		«сухо»/no inflow	–	3	?
Ильякская/Ilyakskaya	Ил-1	2322...2332		3,8	вода/water	2	+/-
Квартовая/Kvartovaya	Кв-3	2478...2484		«сухо»/no inflow	–	3	?
Ледовое/Ledovoe	Ле-2	2487...2590		«сухо»/no inflow	–	3	?
	Ле-3	2525...2536	Б ₁₆	15,8	вода/water	3	+
Матюшкинское Matyushkinskoe	Мт-32	2470...2480	Б ₁₆₋₂₀	34,9		3	+
Озерное/Ozernoe	О-73	2443...2524		«сухо»/no inflow	–	2	?
Олень/Olene	Ол-124	2485...2493		«сухо»/no inflow	–	1	?

*, ** – аналогично табл. 2.

*, ** – the same as in Table 2.

пературы, геотемпературы по ОСВ по результатам бурения и испытаний глубоких скважин Колтогорского мезопргиба и структур обрамления, а также расчетные значения плотности глубинного теплового потока и «невязки» моделирования. Эта база включает 48 скважин, 54 определения пластовых температур и 51 определение геотемпературы по ОСВ.

На первом этапе решена обратная задача геотермии для разреза каждой из 48-ми скважин (по пластовым температурам и палеотемпературам, определенным по ОСВ) – рассчитан тепловой поток из основания осадочного разреза.

Сопоставление измеренных («наблюденных») геотемператур в скважинах и расчетных (в тех же точках геологического разреза в те же моменты геологического время) показало (табл. 4), что в целом выполняется один из основных геофизических критериев оптимальности модели – критерий «невязки» [14–16]. «Невязки» решений обратных задач для каждой скважины (табл. 4, RMSE) – среднеквадратические отклонения расчетных значений от «наблюденных» – составили порядка $\pm 2^\circ\text{C}$. Такие «невязки» оптимальны, т. к. «наблюденные» геотемпературы имеют погрешность порядка $\pm 2^\circ\text{C}$.

Из 48-ми скважин территории исследований для 6-ти скважин получены «невязки», суще-

ственно превышающие оптимальные. Это скважины Кондаковская 33 (Ко-33), Конторовичская 1 (Кт-1), Приколтогорская 1 (Пк-1), Проточная 2 (Пр-2), Трайгородская 3 (Тг-3), Чкаловская 2 (Чк-2). Названные скважины расположены в основном по линии Трайгородского мезовала (рис. 1, А). Нельзя объяснить полученные «невязки», а именно *превышение* расчетных геотемператур над температурами по ОСВ и *занижение* расчетных геотемператур по отношению к пластовым, *причиной неучета* в моделях трехмерности геологической среды [17], значительных денудаций разреза в прошлом [18] или конвективной составляющей теплового потока в зонах деструкции [19]. Все названные причины могут приводит только к «невязкам» противоположного знака для температур ОСВ и пластовых температур. Поэтому этот вопрос требует дальнейшей проработки.

На основании полученных значений теплового потока по каждой скважине построена схематическая карта *распределения плотности теплового потока* для территории исследований (рис. 1, Б). Повышенные значения теплового потока тяготеют к структурам восточного обрамления Колтогорского мезопргиба. Максимальные значения (более 60 мВт/м²) локально приурочены к Александровскому своду на северо-востоке и северному склону Парабельского мегавыступа на юго-востоке.

Таблица 4. Пластовые температуры и палеотемпературы по ОСВ (R_{vt}^0), расчетный тепловой поток и «невязки» моделирования (фрагмент базы данных)

Table 4. Reservoir temperature and temperature by vitrinite reflectance (R_{vt}^0), calculated heat flow and «error» of modeling (fragment of database)

Условный индекс скважины (рис. 1, А) Well index (Fig. 1, A)	Пластовые температуры* Reservoir temperature*		Температуры по ОСВ** Temperature by VR**			Расчетный тепловой поток из основания, мВт/м ² Calculated heat flow, mW/m ²	RMSE, °C***
	Глубина замера, м Measured depth, m	Значение Value, °C	Глубина, м Depth, m	R_{vt}^{**} , %	Палеотемпература, °C Paleotemperature, °C		
А-10	1250	62	1406	0,50	80	62	3
			2320	0,73	111		
			2382	0,76	115		
			2460	0,76	115		
Ал-103	–	–	2700	0,67	103	47	0
В-82	2565	102	–	–	–	59	0
Г-352	2542	98	2808	0,80	120	55	2
Гл-1	2569	100	2539	0,76	115	56	1
			2613	0,76	115		
Го-91	1917	75	–	–	–	55	1
	1956	76					
	2215	86					
	2247	85					
Гр-212	2721	104	2820	0,76	115	54	3
Д-1	2582	94	–	–	–	53	0
	2587	94					
Дб-4	2446	100	–	–	–	59	1
	2699	107					
За-50	–	–	2835	0,75	114	51	3
			2840	0,80	120		
Ка-91	2456	92	2619	0,80	120	57	3
			2639	0,80	120		
Кв-7	–	–	2670	0,67	103	47	0
К-Е-1	–	–	2680	0,62	94	43	0
Ко-33	2143	101	2164	0,58	91	61	13
Кт-1	2275	95	2395	0,67	103	57	6

* – Данные испытаний глубоких скважин изучены и сведены из первичных «дел скважин» (материалы Томского филиала ФБУ «Территориальный фонд геологической информации по СФО»); ** – Отражательная способность витринита (ОСВ) – R_{vt}^0 – определена в Лаборатории геохимии нефти и газа Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН (г. Новосибирск); *** – RMSE – среднеквадратическая разность («невязка») измеренных и расчетных геотемператур.

* – the data of deep wells testing are studied and linked from the «well file», reserves assessment reports, reports of operational analysis and generalization of geology and geophysical evidence in Tomsk region (materials of Tomsk branch of «Territorial fund of geological information in SFD»); ** – VR is determined in the Laboratory of oil and gas geochemistry at the Institute of oil-and-gas geology and geophysics SB RAS (Novosibirsk); *** – RMSE – Root-Mean-Square error.

Картирование очагов генерации баженовских нефтей

На втором этапе решением прямых задач геотермии рассчитаны геотемпературы на ключевые моменты геологической истории формирования

разреза. На эти ключевые времена, путем интерполяции геотемператур в разрезах скважин, построены схематические карты **распределения геотемператур отложений баженовской свиты и очагов генерации баженовских нефтей** (рис. 4, А–М). По геотемпературному критерию [20] выделены очаги интенсивной генерации баженовских нефтей. Учитывая, что кероген баженовской свиты сапропелевого (аквагенного) типа, пороговая температура, определяющая границу очага генерации нефтей – главной зоны нефтеобразования (ГЗН), принята 85 °C.

Первые очаги генерации нефти появляются 92 млн лет назад (рис. 4, А, Б) (конец формирования покурской свиты $K_{1-2}pk$) в северной части Трайгородского мезовала и небольшой локальный участок в районе Снежного месторождения. В течение следующих трех млн лет очаги получили развитие в пределах Александровского свода и Усть-Тымской мегавпадины (рис. 4, В). Дальнейшее развитие очагов продолжилось и в пределах Черемшанской мезоседловины, начиная с 87 млн лет назад (конец формирования ипатовской свиты K_2ip) (рис. 4, Г–З). Максимальный прогрев баженовских отложений (рис. 4, И) произошел 24,0 млн лет назад (конец формирования некрасовской свиты Pg_3nk). Начало охлаждения баженовской свиты, вызванное изменением климатических условий в олигоцене [21], продолжается и до настоящего времени. Локальные участки на юге, севере и северо-западе выходят из ГЗН (рис. 4, К–М).

Оценка плотности генерации и аккумуляции баженовских нефтей

Для оценки величины плотности генерации нефтей в каждой из 48-ми скважин для баженовских отложений рассчитан интегральный показатель (R) [22, 23]. Изменение плотности генерации (на участке скважины) напрямую зависит от времени нахождения материнской свиты в ГЗН и от геотемператур ГЗН. Плотность генерации оценивается в условных единицах.

Путем интерполяции значений интегрального показателя R построена схематическая **карта распределения плотности генерации баженовских нефтей** (рис. 5).

Анализируя распределение плотности генерации баженовских нефтей (рис. 5) и распределение толщин ачимовского резервуара (рис. 2, Б), распределение толщин шельфового резервуара (рис. 3, Б), можно отметить определенный **диссонанс**.

Диссонанс заключается в том, что зоне максимальной плотности генерации на структурах юго-восточного обрамления Колтогорского мезопргиба (юго-запад Усть-Тымской мегавпадины, северный склон Парабельского межавыступа) соответствует зона отсутствия ачимовских коллекторов и зона минимальных мощностей шельфовых коллекторов. Аналогичный яркий диссонанс для ачимовского резервуара был выявлен в результате ис-

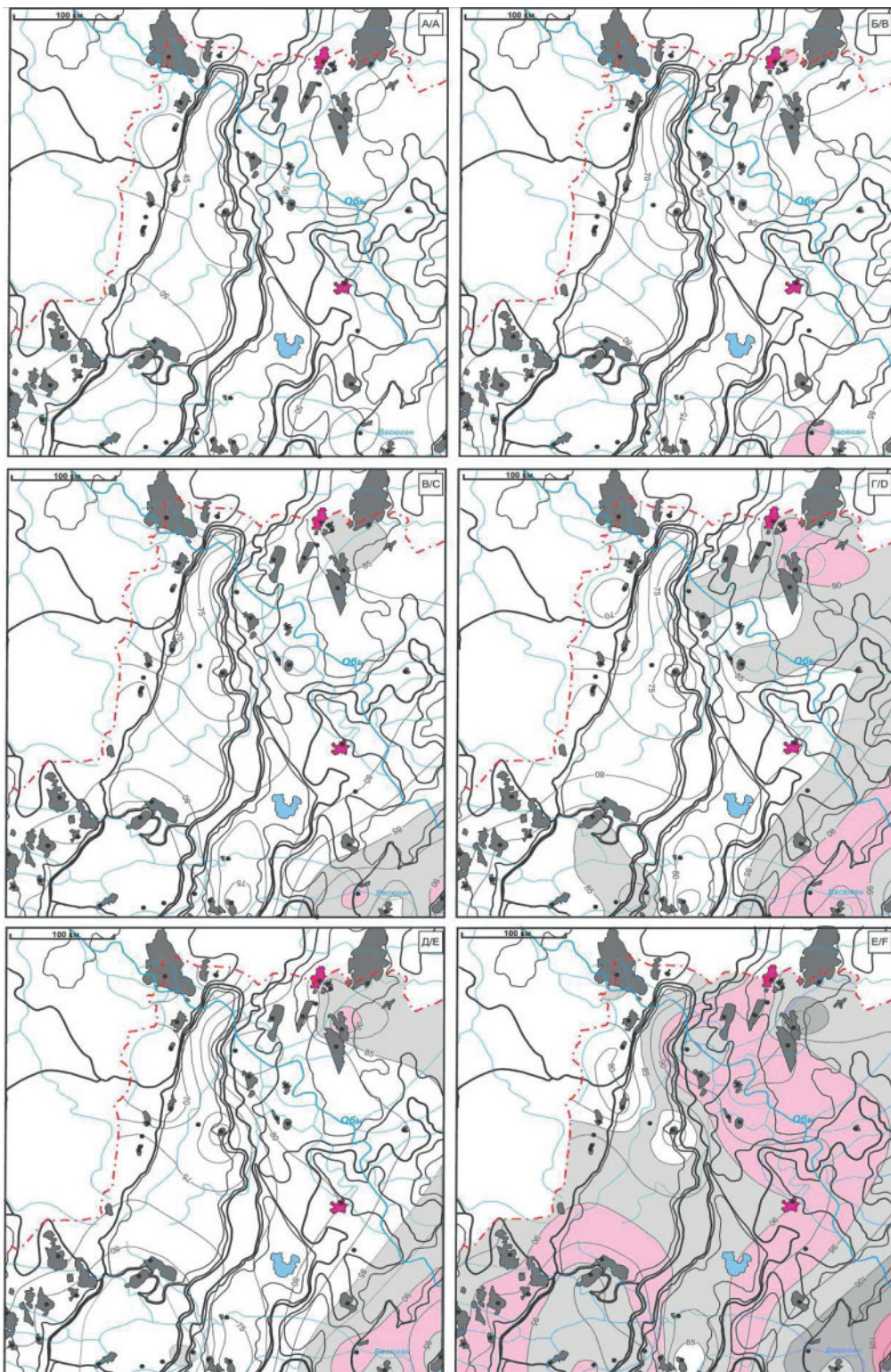


Рис. 4. Схематические карты распределения геотемператур (значение изолиний в °С) и положения очагов генерации баженовских нефтей (обозначены заливкой) Колтогорского мезопргиба: 114,1 млн лет назад, конец формирования алымской свиты a_2K_1 (А); 91,6 млн лет назад, конец формирования покурской свиты $K_{1-2}pk$ (Б); 89,5 млн лет назад, конец формирования кузнецовской свиты K_2kz (В); 86,5 млн лет назад, конец формирования ипатовской свиты K_2ip (Г); 73,2 млн лет назад, конец формирования славгородской свиты K_2sl (Д); 61,7 млн лет назад, конец формирования ганькинской свиты Pg_1-K_2gn (Е); 54,8 млн лет назад, конец формирования талицкой свиты Pg_1tl (Ж); 41,7 млн лет назад, конец формирования люлинворской свиты Pg_2ll (З); 24,0 млн лет назад, конец формирования некрасовской свиты Pg_3nk (И); 4,7 млн лет назад, конец формирования миоценовых отложений N_1 (К), 1,6 млн лет назад, конец формирования плиоценовых отложений N_1 (Л), современный разрез (М). Остальные условные обозначения те же, что на рис. 1

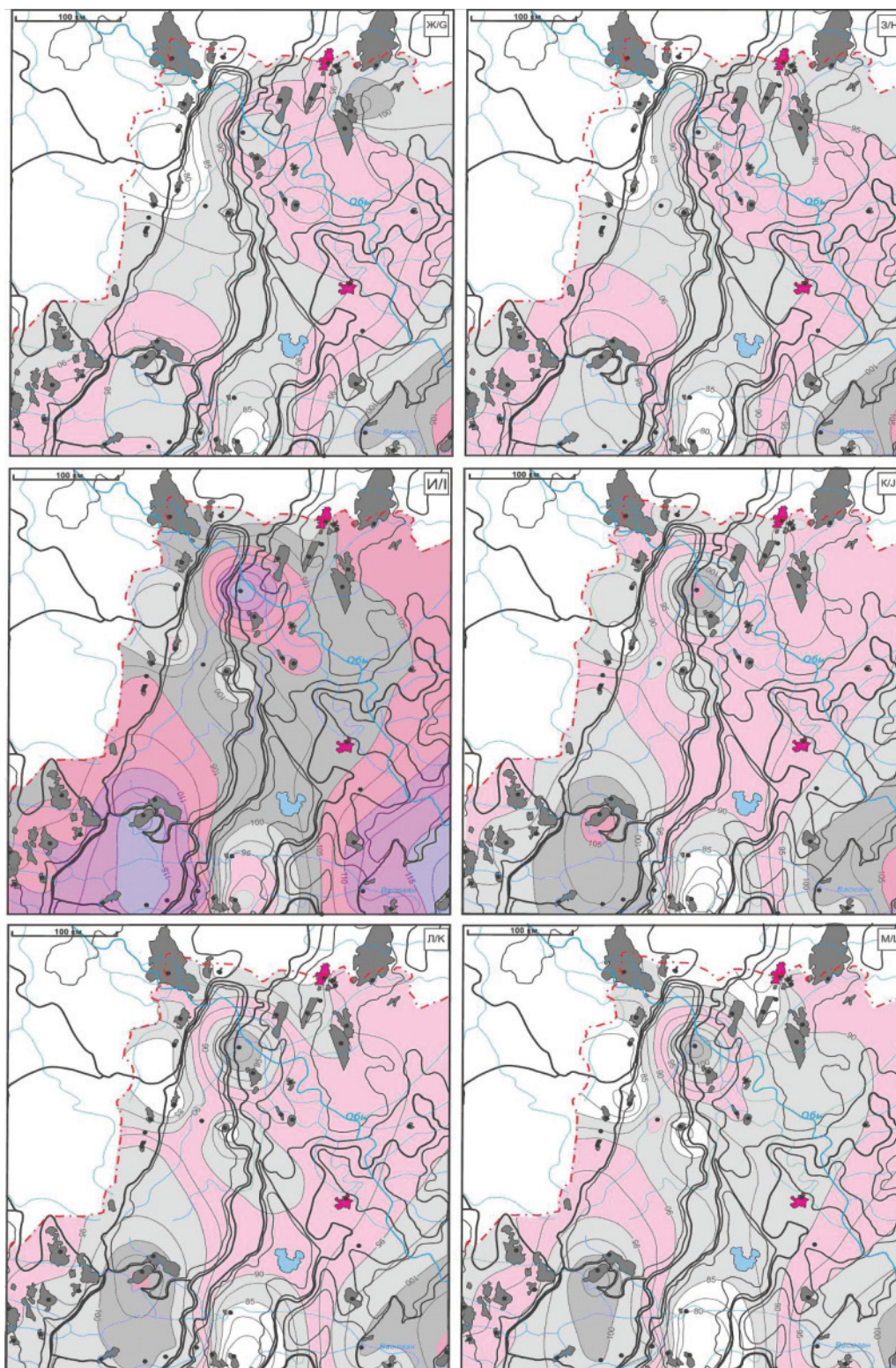


Fig. 4. Schematic maps of distribution of geothermal temperatures (the value of isolines in °C) and locations of the generation centers of Bazhenov oil (indicated by a fill) of the Koltogor mezodepression: 114,1 million years ago, the end of formation of the Aym a_2K_1 (A); 91,6 million years ago, the end of formation of the Pokur K_1-pk (B); 89,5 million years ago, the end of formation of Kuznetsov K_2kz (B); 86,5 million years ago, the end of formation of the Ipatov K_2ip (D); 73,2 million years ago, the end of formation of the Slavgorod K_2sl (D); 61,7 million years ago, the end of formation of the Gankin $Pg-K_2gn$ (E); 54,8 million years ago, the end of formation of the Talitsky Pg_{tl} (G); 41,7 million years ago, the end of formation of the Lyulinvor Pg_{ll} (3); 24,0 million years ago, the end of formation of the Nekrasov Pg_{nk} (I), 4,7 million years ago, the end of formation of Miocene N_1 (K); 1,6 million years ago, the end of formation of Pliocene N_1 (L), modern section (M). The rest symbols are the same as in Fig. 1

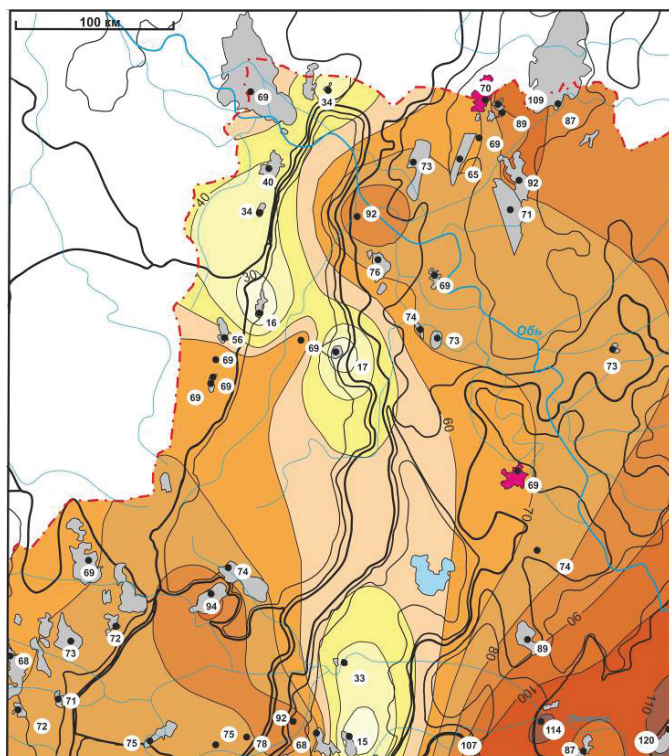


Рис. 5. Схематическая карта распределения плотности генерации баженовских нефтей Колтогорского мезопргиба. Значение изолиний – в условных единицах. Для каждой скважины указано расчетное значение плотности генерации нефтей (усл. ед.). Остальные условные обозначения те же, что на рис. 1

Fig. 5. Schematic map of distribution of Bazhenov oil generation density in the Koltogor mezodepression. The value of isolines is in conventional units. For each well, the calculated value of the oil generation density is indicated (conv. units). The rest symbols are the same as in Fig. 1

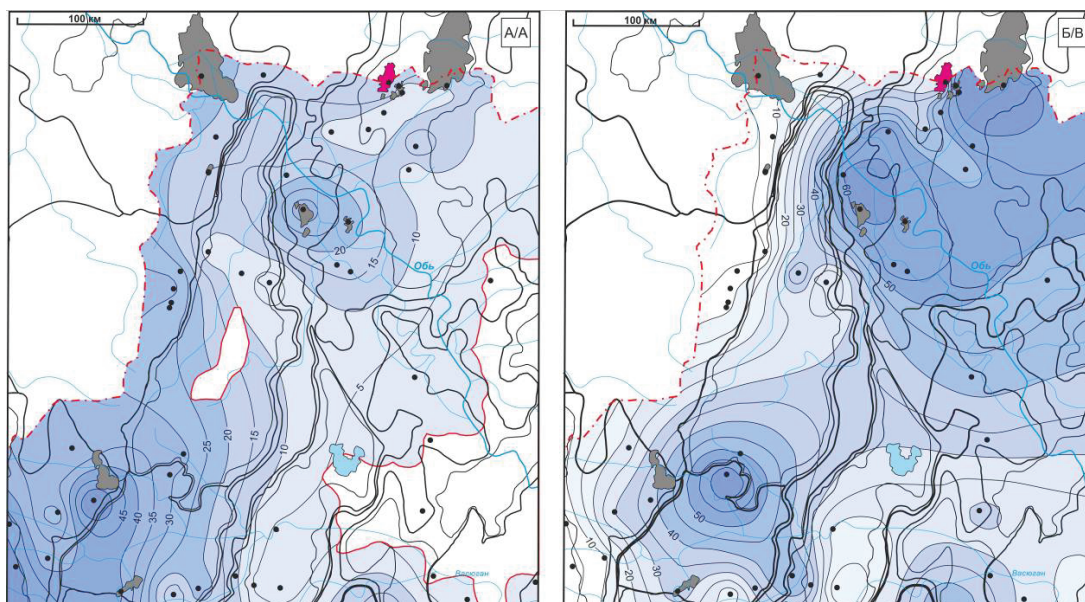


Рис. 6. Схематические карты распределения плотности аккумуляции баженовских нефтей в клиноформных отложениях (А), в мелководно-шельфовых отложениях (Б) неокома Колтогорского мезопргиба. Значение изолиний – в условных единицах. Приведены месторождения с залежами УВ в резервуарах неокома. На рис. А сплошной красной линией ограничены зоны отсутствия клиноформных отложений. Остальные условные обозначения те же, что на рис. 1

Fig. 6. Schematic maps of accumulation density distribution of Bazhenov oils in the Neocomian Clinoform sediments (A), in Shelf sediments (B) of the Koltogors mezodepression. The value of isolines is in conventional units. Fields with HC in Neocomian reservoirs are given. In Fig. A the zones of absence of Clinoform deposits are contoured with red line. The rest symbols are the same as in Fig. 1

следований территории Нюрольской мегавпадины и структур ее обрамления [23, 24].

Учитывая суммарные толщины отложений ачимовских и мелководно-шельфовых отложений неокома (рис. 2, Б и рис. 3, Б) построены **карты распределения плотности аккумуляции баженовских нефтей ачимовского и шельфового резервуаров** (рис. 6).

Карты построены путем «перемножения» карт распределения суммарных толщин резервуаров и карты распределения плотности генерации баженовских нефтей. Здесь, наряду с распределением объемов генерированных нефтей, учитывается распределение аккумулирующих объемов резервуара, обусловленных его толщинами. Распределения мощностей резервуаров и распределение плотности генерации учитываются с одинаковым весом коэффициентом.

Районирование ачимовского и шельфового резервуаров по плотности аккумуляции баженовских нефтей

Для районирования ачимовского резервуара принята следующая градация плотности аккумуляции баженовских нефтей: более 30 у.е. – высоко-

коперспективные районы, от 20 до 30 у.е. – районы средней перспективности, менее 20 у.е. – мало-перспективные районы.

По результатам **районирования ачимовского резервуара** (рис. 7, А) наиболее перспективными являются земли северо-восточной части Каймысовского свода и его сочленения с Черемшанской и Ледянской мезоседловинами, а также с Колтогорским мезопрогибом. Это подтверждается наличием залежей УВ в меловом НПК на уже открытых месторождениях – Столбовом и Южно-Черемшанском. Перспективной для исследований является и зона сочленения Трайгородского мезовала с Колтогорским мезопрогибом, в пределах которой открыты залежи УВ в неокоме на Даненберговском и Конторовичском месторождениях.

Для районирования шельфового резервуара принята следующая градация плотности аккумуляции баженовских нефтей: более 50 у.е. – высококоперспективные районы, от 30 до 50 у.е. – районы средней перспективности, менее 30 у.е. – мало-перспективные районы. По результатам **районирования шельфового резервуара** наиболее перспективными зонами являются: зона сочленения Черемшанской мезоседловины и Колтогорского

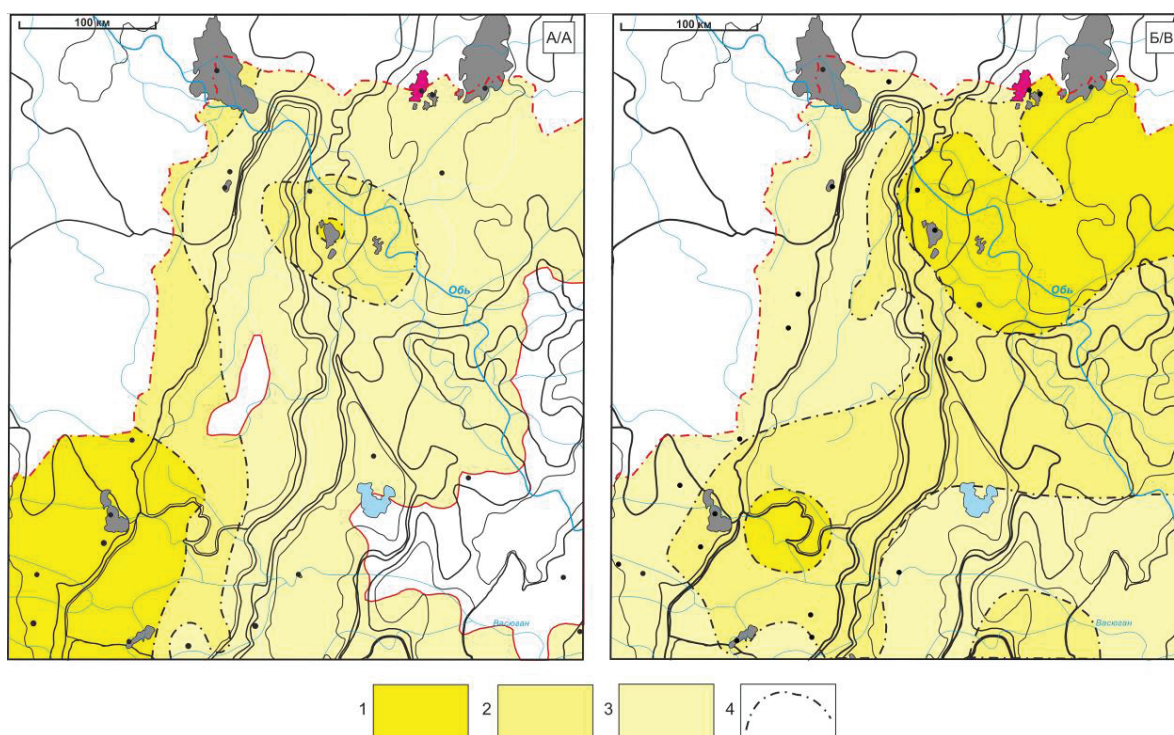


Рис. 7. Схема районирования ачимовского (А) и шельфового (Б) резервуаров неокома Колтогорского мезопрогиба по плотности аккумуляции баженовских нефтей: 1 – высокоперспективные районы; 2 – районы средней перспективности; 3 – малоперспективные районы; 4 – границы районов. Приведены месторождения с залежами УВ в резервуарах неокома. Показаны скважины, испытанные в отложениях неокома (рис. А, в ачимовских отложениях, и рис. Б, в шельфовых отложениях). На рис. А сплошной красной линией ограничены зоны отсутствия клиноформных отложений. Остальные условные обозначения те же, что на рис. 1

Fig. 7. Scheme of zoning of the Achimov (A) and Shelf (B) Neocomian reservoirs of the Koltogor mezodepression according to the accumulation density of Bazhenov oils: 1 are the high-prospective; 2 are the middle-prospective; 3 are the low-prospective areas; 4 are the boundaries of zones. Fields with HC in neocomian reservoirs are given. The wells tested in Neocomian are shown (Fig. A, in Achimov sediments, and Fig. B, in Shelf sediments). In Fig. A the zones of absence of Clinoform deposits are contoured with red line. The rest symbols are the same as in Fig. 1

мезопрогиба (район Грушевого и Ломового месторождений, неподалеку от Столбового месторождения), а также Трайгородский мезовал, в пределах которого залежи УВ в неокме открыты на Даненбергском, Приграничном, Северном и Вахском месторождениях.

Достоверность прогнозного районирования

Выше было показано, что в основном выполняется критерий оптимальности построенных палеотемпературных моделей, определивших плотность генерации баженовских нефтей, – критерий «невязки». «Невязки» решений обратных задач геотермии для каждой скважины составили порядка $\pm 2^\circ\text{C}$. Такие «невязки» оптимальны, т. к. «наблюденные» геотемпературы имеют погрешность («белый шум») порядка $\pm 2^\circ\text{C}$.

Прямые признаки нефтеносности являются важным критерием достоверности прогноза перспективных районов поисков [25, 26]. Поэтому было выполнено сопоставление результатов испытаний глубоких скважин и прогнозных перспективных районов клиноформных и мелководно-шельфовых отложений. Сопоставление показывает определенную согласованность: порядка 66 % для ачимовского резервуара (табл. 2) и около 62 % по шельфовым отложениям неокма (табл. 3). Согласованность невысокая вероятно за счет большого количества «промахов» при вскрытии пластов-коллекторов, результатов испытаний «сухо» [27, 28].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гурари Ф.Г. Строение и условия образования клиноформ неокмских отложений Западно-Сибирской плиты (история становления представлений). – Новосибирск: СНИИГТИМС, 2003. – 141 с.
2. Конторович В.А., Лапковский В.В., Лунев В.В. Модель формирования неокмского клиноформного комплекса Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции с учетом изостазии // Геология нефти и газа. – 2014. – № 1. – С. 65–72.
3. Захрямина М.О. Принципиальная модель строения ачимовской толщи Сургутского и Нижневартовского сводов и ее взаимоотношение с шельфовыми пластами неокма // Геология нефти и газа. – 2014. – № 1. – С. 58–63.
4. Курчиков А.Р., Бородин В.Н. Стратиграфия и палеогеография берриас-нижнеаптских отложений Западной Сибири в связи с клиноформным строением разреза // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 8. – С. 1093–1106.
5. Стоцкий В.В. Оценка геотемпературных условий генерации баженовских нефтей (Колтогорский мезопрогиб и структуры его обрамления) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 9. – С. 18–28.
6. Stotskiy V., Isaev V., Fomin M. An assessment of the geotemperature conditions of Bazhenov oil generation (Koltogor mezodepression and its framing structures) // Scientific and Technical Challenges in the Well Drilling Progress. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – V. 43. URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/43/1/012017/meta> (дата обращения: 09.12.2017).
7. Нефтегазоносность нижнемеловых резервуаров Нюрольской мегаплатины / Е.Н. Осипова, Г.А. Лобова, В.И. Исаев,

Заключение

Выполненное картирование толщин резервуаров неокма, компьютерные палеотектонические и палеотемпературные реконструкции осадочного чехла, включая нефтематеринские баженовские отложения, картирование по геотемпературному критерию очагов интенсивной генерации баженовских нефтей, оценка распределения плотности генерированных нефтей, оценка и анализ распределения плотности аккумулярованных нефтей в ачимовском и шельфовом резервуарах позволили выполнить районирование резервуаров неокма Колтогорского мезопрогиба и структур обрамления.

Определены перспективные районы для проведения поисковых работ в нижнемеловых отложениях. Это, в первую очередь, земли северо-восточной части Каймысовского свода и его сочленения с Черемшанской и Ледянской мезоседловинами, с Колтогорским мезопрогибом, а также земли Трайгородского мезовала.

Проведенные исследования являются конкретным вкладом в расшифровку перспектив неокма Западной Сибири [29, 30] и демонстрируют комплексирование данных геотермии для решения нефтепоисковых задач. Еще раз аргументировано применение геотермии, как формирующегося метода разведочной геофизики [31–35].

Авторы благодарят профессора А.Н. Фомина за предоставление данных ОСВ, профессора В.И. Исаева за консультацию и обсуждение результатов.

- В.И. Старостенко // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326. – № 1. – С. 14–33.
8. Petroleum potential of Lower-Jurassic deposits in Nurolsk megadepression / G. Lobova, E. Osipova, V. Isaev, D. Terre // Scientific and Technical Challenges in the Well Drilling Progress. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2015. – V. 24. URL: http://iopscience.iop.org/1755-1315/24/1/012001/pdf/1755-1315_24_1_012001.pdf (дата обращения: 09.12.2017).
9. Фомин А.Н. Катагенез органического вещества и нефтегазоносность мезозойских и палеозойских отложений Западно-Сибирского мегабассейна. – Новосибирск: ИИГ СО РАН, 2011. – 331 с.
10. Даненберг Е.Е., Белозёров В.Б., Брылина Н.А. Геологическое строение и нефтегазоносность верхнеюрско-нижнемеловых отложений юго-востока Западно-Сибирской плиты (Томская область). – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 291 с.
11. Тектоническое строение и история развития Западно-Сибирской геосинеклизы в мезозое и кайнозое / В.А. Конторович, С.Ю. Беляев, А.Э. Конторович, В.О. Красавчиков, А.А. Конторович, О.И. Супруненко // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42. – № 11–12. – С. 1832–1845.
12. Нижнемеловые отложения Томской области (геологическое районирование) / Н.А. Брылина, Л.И. Камынина, В.А. Москаленко, Т.Н. Шатилова // Материалы региональной конференции геологов Сибири, Дальнего Востока и Северо-Востока России. Т. 1. – Томск: ГалаПресс, 2000. – С. 231–233.
13. Isaev V.I., Volkova N.A., Nim T.V. Solution of direct inverse sedimentation heat-flow problems // Geology of the Pacific Ocean. – 1996. – V. 12. – № 3. – P. 523–536.
14. Старостенко В.И. Устойчивые численные методы в задачах гравиметрии. – Киев: Наук. думка, 1978. – 228 с.

15. Isaev V.I. Interpretation of High-Accuracy Gravity Exploration Data by Mathematic Programming // Russian Journal of Pacific Geology. – 2013. – V. 7. – № 2. – P. 92–106.
16. Iskorkina A., Isaev V., Terre D. Assessment of Mesozoic-Kainozoic climate impact on oil-source rock potential (West Siberia) // Scientific and Technical Challenges in the Well Drilling Progress. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2015. – V. 27. URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/27/1/012023/pdf> (дата обращения: 09.12.2017).
17. Pyatakov Yu.V., Isaev V.I., Starostenko V.I. 3-D Paleotemperature Modeling of the Geothermal Regime of Sedimentary Basins: Example of the Lunskeya Depression, Sakhalin Island // Russian Journal of Pacific Geology. – 2016. – V. 10. – № 6. – P. 408–416.
18. Тектоно-седиментационная интерпретация данных геотермии при выявлении и оценке позднеэоценовой эрозии на арктических месторождениях углеводородов (п-ва Ямал) / В.И. Исаев, В.И. Старостенко, Г.А. Лобова, А.Н. Фомин, А.К. Исагалиева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 7. – С. 19–31.
19. Isaev V.I., Volkova N.A. The Use of Quadratic Programming for the Solution of an Inverse Heat Flow Problem // Geology of the Pacific Ocean. – 1995. – V. 12. – P. 155–168.
20. Модель катагенеза органического вещества (на примере баженовской свиты) / Л.М. Бурштейн, Л.В. Жидкова, А.Э. Конторович, В.Н. Меленевский // Геология и геофизика. – 1997. – Т. 38. – № 6. – С. 1070–1078.
21. Исаев В.И., Искоркина А.А. Мезозойско-кайнозойский ход температур на поверхности Земли и геотермический режим юрских нефтематеринских отложений (южная палеоклиматическая зона Западной Сибири) // Геофизический журнал. – 2014. – Т. 36. – № 5. – С. 64–80.
22. Лобова Г.А., Попов С.А., Фомин А.Н. Локализация прогнозных ресурсов нефти юрско-меловых НГК Усть-Тымской megавпадины // Нефтяное хозяйство. – 2013. – № 2. – С. 36–40.
23. Исаев В.И., Лобова Г.А., Осипова Е.Н. Нефтегазоносность нижнеюрского и ачимовского резервуаров Нюрольской megавпадины // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55. – № 12. – С. 1775–1786.
24. Районирование баженовской свиты и клиноформ неокма по плотности ресурсов сланцевой и первично-аккумулятивной нефти (на примере Нюрольской megавпадины) / В.И. Исаев, Г.А. Лобова, А.К. Мазуров, А.Н. Фомин, В.И. Старостенко // Геофизический журнал. – 2016. – Т. 38. – № 3. – С. 29–51.
25. Историко-геологическое моделирование процессов нефтьдогенеза в мезозойско-кайнозойском осадочном бассейне Карского моря (бассейновое моделирование) / А.Э. Конторович, Л.М. Бурштейн, Н.А. Малышев, П.И. Сафронов, С.А. Гуськов, С.В. Ершов, В.А. Казаненков, Н.С. Ким, В.А. Конторович, Е.А. Костырева, В.Н. Меленевский, В.Р. Лившиц, А.А. Поляков, М.Б. Скворцов // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 8. – С. 1179–1226.
26. Razvozhaeva E. P., Lapkovskii V.V., Prokhorova P.N. Numerical Modeling of the Tectonic and Thermal History of the Kyndal Graben of the Bureya Basin (Far East of Russia) // Russian Journal of Pacific Geology. – 2017. – V. 11. – № 3. – P. 205–222.
27. Конторович В.А. Тектоника и нефтегазоносность мезозойско-кайнозойских отложений юго-восточных районов Западной Сибири. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. – 253 с.
28. Logging Characteristics and Identification Methods of Low Resistivity Oil Layer: Upper Cretaceous of the Third Member of Qingshankou Formation, Daqingzijing Area, Songliao Basin, China / C. Feng, M. Gingras, M. Sun, M. Wang // Geofluids. – 2017. – 13 p. URL: <https://doi.org/10.1155/2017/2915646> (дата обращения: 25.07.2017).
29. Ulminshek G.F. Petroleum geology and resources of the West Siberian basin, Russia // U.S. Geological Survey Bulletin 2201-G. – U.S. Geological Survey, Reston Virginia, 2003. – 53 p.
30. Брехунцов А.М., Монастырев Б.В., Нестеров И.И. (мл). Закономерности размещения залежей нефти и газа Западной Сибири // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 8. – С. 1001–1012.
31. Веселов О.В., Грецкая Е.В., Ильев А.Я. Тектоническое районирование и углеводородный потенциал Охотского моря. – М.: Наука, 2006. – 130 с.
32. Galushkin Y.I., Sitar K.A., Kunitsyna A.V. Numerical modeling of the organic matter transformation in the sedimentary rocks of the northeastern Sakhalin Shelf // Oceanology. – 2011. – V. 51. – № 3. – P. 491–501.
33. Геотермия арктических морей / М.Д. Хуторской, В.Р. Ахмедзянов, А.В. Ермаков, Ю.Г. Леонов, Л.В. Подгорных, Б.Г. Поляк, Е.А. Сухих, Л.А. Цыбуля. – М.: ГЕОС, 2013. – 232 с.
34. Influence of Surface Temperatures on Source Rock Maturity: an Example from the Russian Arctic / S. Nelskamp, T. Donders, J.-D. van Wess, O. Abbink // ROGTEC. – 2014. – № 18. – P. 26–35.
35. Разработка эффективной методики оценки ресурсов углеводородов с применением сравнительно-исторического метода и геотермии как нового метода разведочной геофизики / А.А. Искоркина, И.В. Брылина, А.А. Корниенко, В.И. Исаев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326. – № 7. – С. 60–69.

Поступила 22.08.2017 г.

Информация об авторах

Стоцкий В.В., аспирант, ассистент кафедры геофизики Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Осипова Е.Н., кандидат геолого-минералогических наук, ассистент кафедры геофизики Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Исаева О.С., руководитель Томского филиала ФБУ «Территориальный фонд геологической информации по Сибирскому федеральному округу».

UDC 553.98

ZONING OF NEOCOMIAN RESERVOIRS OF THE KOLTOGOR MEZODEPRESSION AND ITS FRAMING STRUCTURES BY GENERATION AND ACCUMULATION DENSITY OF BAZHENOV OIL

Vitaliy V. Stotskiy¹,

Stotskiy_VV@sibmail.com

Elizaveta N. Osipova¹,

OsipovaEN@list.ru

Olga S. Isaeva²,

isaeva_sah@mail.ru

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

² Tomsk branch of Federal State Institution «Territorial geological fund across Siberian Federal District»,
9, Mokrushin street, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the research is caused by the need to reproduce and expand the resource foundation of oilfields in Tomsk region.

The aim of the research is to identify the priority zones for exploration and development of Neocomian oil-gas complex in the territory of Koltogor mezodepression and its framing structure.

The targets of the research are oil source Bazhenov formation, Achimov and Shelf neocomian reservoir.

Research methods: geomapping of reservoirs thickness; computer paleotectonic and paleotemperature reconstruction of the sedimentary cover in sections of deep wells including the deposits of source rocks; mapping of intensive generation centers of Bazhenov oil by geotemperature criteria; integral estimation of density distribution of generated oil; complex estimation and analysis of density distribution of accumulated oil in Achimov and Shelf Neocomian reservoirs.

Research results. The paper introduces the volume-area characteristic of the Achimov and Shelf neocomian reservoirs. The authors have generated the maps of summary thicknesses of eight cyclites of Achimov and six cyclites of Shelf sediments. The thermal history of the Bazhenov formation in the sections of 48 deep wells was reconstructed for 17 key moments of geological time. The centers of Bazhenov oil generation were identified. The authors formed the map of generated oil density distribution, the maps of accumulated oil density distribution and performed zoning of the Achimov and Shelf reservoirs. The northeastern part of the Kaimysov arch and its articulation with the Cheremshanka and Ledyansk mesosaddles, with the Koltogor mezodepression and territory of articulation of the Traygorod mezowell with the Koltogor mezodepression were determined as the prospective zones for exploration of the Achimov reservoir. The territory of articulation of the Cheremshanka mesosaddle and the Koltogor mezodepression, territory of the Traygorod mezowell were determined as prospective zones for exploration of the Shelf reservoir.

Conclusions. The comparison of direct sign of oil and forecasted zones of high prospects of Clinoform and Shelf sediments showed the certain coherence – 66 % for the Achimov reservoir and 62 % for the Shelf reservoir. The zoning of the reservoirs determined the priority areas for exploration in the Lower Cretaceous sediments – the northeastern part of the Kaimysov arch and its articulation with the Cheremshanka and Ledyansk mesosaddles, with the Koltogor mezodepression and territory of the Traygorod mezowell. Integration of geothermy data was argumentedly demonstrated for solving oil exploration problems.

Key words:

Neocomian reservoirs, Bazhenov formation, paleotemperature reconstruction, generation and accumulation density of Bazhenov oil, Koltogor mezodepression.

The authors acknowledge professor A.N. Fomin for vitrinite reflectance data and professor V.I. Isaev for consultation and result discussion.

REFERENCES

1. Gurari F.G. *Stroenie i usloviya obrazovaniya kliniform neokomskikh otlozheniy Zapadno-Sibirskoy plity (istoriya stanovleniya predstavleniy)* [The structure and conditions of formation of the clinoforms of the Neocomian deposits of the West Siberian Plate (the history of the formation of representations)]. Novosibirsk, SNIIGiMS Publ., 2003. 141 p.
2. Kontorovich V.A., Lapkovskiy V.V., Lunev B.V. Model of forming Neocomian clinoform complex of West-Siberian oil-and-gas province with regard to isostasy. *Oil and gas geology*, 2014, no. 1, pp. 65–72. In Rus.
3. Zakhryamina M.O. Principal model of Achimov sequence structure of Surgut and Nizhnevartov arches and its relation with Neocomian shelf beds. *Oil and gas geology*, 2014, no. 1, pp. 58–63. In Rus.
4. Kurchikov A.R., Borodkin V.N. Stratigraphy and paleogeography of Berriasian-Lower Aptian deposits of West Siberia in connection with the Clinoform structure of the section. *Russian Geology and Geophysics*, 2011, vol. 52, no. 8, pp. 859–870. In Rus.
5. Stotskiy V.V. An assessment of the geotemperature conditions of Bazhenov oil generation (Koltogor mezodepression and its framing structures). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 9, pp. 18–28. In Rus.
6. Stotskiy V., Isaev V., Fomin M. An assessment of the geotemperature conditions of Bazhenov oil generation (Koltogor mezodepression and its framing structures). *Scientific and Technical Challenges in the Well Drilling Progress. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2016, vol. 43. Available at: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/43/1/012017/meta> (accessed 9 December 2017).
7. Osipova E.N., Lobova G.A., Isaev V.I., Starostenko V.I. Petroleum potential of the lower cretaceous reservoirs of Nyuro'l'ka

- megadepression. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2015. vol. 326, no. 1, pp. 14–33. In Rus.
8. Lobova G., Osipova E., Isaev V., Terre D. Petroleum potential of Lower-Jurassic deposits in Nuroolka megadepression. *Scientific and Technical Challenges in the Well Drilling Progress. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2015, vol. 24. Available at: http://iopscience.iop.org/1755-1315/24/1/012001/pdf/1755-1315_24_1_012001.pdf (accessed 9 December 2017).
9. Fomin A.N. *Katagenez organicheskogo veshchestva i neftegazonosnost mezozoyskikh i paleozoyskikh otlozheniy Zapadno-Sibirskogo megabasseyina* [Catagenesis of organic matter and oil-and-gas of the Mesozoic and Paleozoic deposits of the Western Siberian megabasin]. Novosibirsk, INGG SO RAN Publ., 2011. 331 p.
10. Danenberg E.E., Belozherov V.B., Brylina N.A. *Geologicheskoe stroenie i neftegazonosnost verkhneyursko-nizhnelovoykh otlozheniy yugo-vostoka Zapadno-Sibirskoy plity (Tomskaya oblast)* [Geological structure and oil and gas content of the Upper Jurassic and Lower Cretaceous formations of the southeast of the West Siberian Plate (Tomsk region)]. Tomsk, TPU Publ. house, 2006. 291 p.
11. Kontorovich V.A., Belyaev S.Yu., Kontorovich A.E., Krasavchikov V.O., Kontorovich A.A., Suprunenko O.I. Tectonic structure and history of evolution of the West Siberian geosyncline in the Mesozoic and Cenozoic. *Russian Geology and Geophysics*, 2001, vol. 42, no. 11–12, pp. 1832–1845. In Rus.
12. Brylina N.A., Kamynina L.I., Moskalenko V.A., Shatilova T.N. *Nizhnelovoye otlozheniya Tomskoy oblasti (geologicheskoe rayonirovaniye)* [Lower Cretaceous formations of the Tomsk region (geological zoning). *Materialy regionalnoy konferentsii geologov Sibiri, Dalnego Vostoka i Severo-Vostoka Rossii* [Materials of the regional conference of geologists of Siberia, the Far East and the North-East of Russia]. Tomsk, GalaPress Publ., 2000. Vol. 1, pp. 231–233.
13. Isaev V.I., Volkova N.A., Nim T.V. Solution of direct invers sedimentation heat-flow problems. *Russian Journal of Pacific Geology*, 1996, vol. 12, no. 3, pp. 523–536.
14. Starostenko V.I. *Ustoychivye chislennyye metody v zadachakh gravimetrii* [Stability of numerical methods in gravimetric problems]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1978. 228 p.
15. Isaev V.I. Interpretation of High-Accuracy Gravity Exploration Data by Mathematic Programming. *Russian Journal of Pacific Geology*, 2013, vol. 7, no. 2, pp. 92–106.
16. Iskorkina A., Isaev V., Terre D. Assessment of Mesozoic-Kainozoic climate impact on oil-source rock potential (West Siberia). *Scientific and Technical Challenges in the Well Drilling Progress. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2015, vol. 27. Available at: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/27/1/012023/pdf> (accessed 9 December 2017).
17. Pyatakov Yu.V., Isaev V.I., Starostenko V.I. 3-D Paleotemperature Modeling of the Geothermal Regime of Sedimentary Basins: Example of the Lunskaya Depression, Sakhalin Island. *Russian Journal of Pacific Geology*, 2016, vol. 10, no. 6, pp. 408–416.
18. Isaev V.I., Starostenko V.I., Lobova G.A., Fomin A.N., Isagalieva A.K. Tectonic-sedimentation interpretation of the geothermics data when identifying and accessing the late Eocene erosion on the arctic hydrocarbon fields (Yamal peninsula). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 7, pp. 19–31. In Rus.
19. Isaev V.I., Volkova N.A. The Use of Quadratic Programming for the Solution of an Inverse Heat Flow Problem. *Russian Journal of Pacific Geology*, 1995, vol. 12, pp. 155–168.
20. Burshteyn L.M., Zhidkova L.V., Kontorovich A.E., Melenevskiy V.N. The model of katagenesis of organic matter (for example, the Bazhenov Formation). *Russian Geology and Geophysics*, 1997, vol. 38, no. 6, pp. 1070–1078. In Rus.
21. Isaev V.I., Iskorkina A.A. Mesozoic-Cenozoic temperature variations on the Earth's surface and geothermal regime of Jurassic petroleum formations (southern paleoclimatic zone of Western Siberia). *Geophysical journal*, 2014, vol. 36, no. 5, pp. 64–80. In Rus.
22. Lobova G.A., Popov S.A., Fomin A.N. Probable oil resource localisations for Jurassic and Cretaceous oil-and-gas complexes in Ust-Tym megadepression. *Neftyanoe khozyaystvo – Oil industry*, 2013, no. 2, pp. 36–40. In Rus.
23. Isaev V.I., Lobova G.A., Osipova E.N. The oil and gas contents of the Lower Jurassic and Achimovka reservoirs of the Nyuroolka megadepression. *Russian Geology and Geophysics*, 2014, vol. 55, no. 12, pp. 1418–1428.
24. Isaev V.I., Lobova G.A., Mazurov A.K., Fomin A.N., Starostenko V.I. Zoning of the Bazhenov formation and Neocomian clinoforms based on the resource density of source and primary accumulated oil (on the example of the Nyuroolka megadepression). *Geophysical journal*, 2016, vol. 38, no. 3, pp. 29–51. In Rus.
25. Kontorovich A.E., Burshteyn L.M., Malyshev N.A., Saifonov P.I., Gus'kov S.A., Ershov S.V., Kazanekov V.A., Kim N.S., Kontorovich V.A., Kostyreva E.A., Melenevskiy V.N., Livshits V.R., Polyakov A.A., Skvortsov M.B. Historical-geological modeling of hydrocarbon generation in the mesozoic-cenozoic sedimentary basin of the Kara sea (basin modeling). *Russian Geology and Geophysics*, 2013, vol. 54, no. 8, pp. 1179–1226.
26. Razvozhaeva E. P., Lapkovskii V.V., Prokhorova P.N. Numerical Modeling of the Tectonic and Thermal History of the Kyndal Graben of the Bureya Basin (Far East of Russia). *Russian Journal of Pacific Geology*, 2017, vol. 11, no. 3, pp. 205–222.
27. Kontorovich V.A. *Tektonika i neftegazonosnost mezozoysko-kainozoyskikh otlozheniy yugo-vostochnykh rayonov Zapadnoy Sibiri* [Tectonics and oil-and-gas bearing of the Mesozoic-Cenozoic deposits in southeastern of the Western Siberia]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2002. 253 p.
28. Feng C., Gingras M., Sun M., Wang M. Logging Characteristics and Identification Methods of Low Resistivity Oil Layer: Upper Cretaceous of the Third Member of Qingshankou Formation, Daqingzijing Area, Songliao Basin, China. *Geofluids*, 2017, vol. 17, 13 p. Available at: <https://doi.org/10.1155/2017/2915646> (accessed 9 December 2017).
29. Ulminshch G.F. Petroleum geology and resources of the West Siberian basin, Russia. *U.S. Geological Survey Bulletin 2201-G*. U.S. Geological Survey, Reston Virginia, 2003. 53 p.
30. Brekhuntsov A.M., Monastirev B.V., Nesterov I.I. (ml). Distribution patterns of oil and gas accumulation in West Siberia. *Russian Geology and Geophysics*, 2011, vol. 52, no. 8, pp. 781–791. In Rus.
31. Veselov O.V., Gretskaya E.V., Ilev A.Ya. *Tektonicheskoe rayonirovaniye i uglevodorodnyy potentsial Okhotskogo morya* [Tectonic zoning and hydrocarbon potential of the Okhotsk Sea]. Moscow, Nauka Publ., 2006. 130 p.
32. Galushkin Y.I., Sitar K.A., Kunitsyna A.V. Numerical modeling of the organic matter transformation in the sedimentary rocks of the northeastern Sakhalin Shelf. *Oceanology*, 2011, vol. 51, no. 3, pp. 491–501.
33. Khutorskoy M.D., Akhmedzyanov V.R., Ermakov A.V., Leonov Yu.G., Podgornyykh L.V., Polyak B.G., Sukhikh E.A., Tsybulya L.A. *Geotermiya arkticheskikh morey* [Geothermy of the Arctic seas]. Moscow, GEOS Publ., 2013. 232 p.
34. Nelskamp S., Donders T., van Wess J.-D., Abbink O. Influence of Surface Temperatures on Source Rock Maturity: An Example from the Russian Arctic. *ROGTEC*, 2014, no. 18, pp. 26–35.
35. Iskorkina A.A., Brylina I.V., Kornienko A.A., Isaev V.I. Development of the effective technique for assessing hydrocarbon resources applying the comparative-historical method and geothermal as a new method of exploration geophysics. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2015, vol. 326, no. 7, pp. 60–69. In Rus.

Received: 22 August 2017.

Information about the authors

Vitaliy V. Stotskiy, postgraduate student, teaching assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.

Elizaveta N. Osipova, Cand. Sc., teaching assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.

Olga S. Isaeva, head of Tomsk branch of Federal State Institution «Territorial geological fund across Siberian Federal District».

УДК 624.131

ВЛИЯНИЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОЙСТВ ГРУНТОВ В ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТАХ ДЕФОРМАЦИЙ

Кулешов Александр Петрович¹,
kuleshov@inzhgeos.ru

Пендин Вадим Владимирович¹,
pendin@yandex.ru

¹ Российский государственный геологоразведочный университет им. Серго Орджоникидзе,
Россия, 117997, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 23.

Актуальность работы обусловлена необходимостью качества инженерно-геологических изысканий для строительства объектов в тесненных городских условиях. Качество изысканий связано с обеспечением надежности имеющегося жилого и производственного фонда, является ресурсосберегающим, минимизирующим объемы капитальных затрат на реконструкцию зданий и сооружений, оказавшихся в зоне влияния нового строительства. Процесс определения необходимых параметров грунта для последующего применения в численном моделировании является необходимой, особенно важной составляющей обеспечения качества, достоверности оценки напряженно-деформированного состояния.

Цель работы: изучить характер распределения напряжений, деформаций в основании нового здания в условиях плотной застройки, сравнить величину осадки зданий и сооружений, полученную различными методами, выявить недостатки методики определения параметров, используемых в численном моделировании.

Методы исследования: анализ отечественного и зарубежного опыта; определение параметров грунтов по литературным и фондовым источникам; сбор, систематизация и анализ имеющихся геологических сведений; составление модели грунтового массива; расчеты деформаций методом послойного суммирования и численное моделирование напряженно-деформированного состояния грунтового основания с показателями механических свойств, определенных различным способом; сопоставление данных моделирования и традиционных расчетов согласно СП 22.13330.2016 с данными наблюдений.

Результаты. Рассмотрена локальная литотехническая система взаимодействия «основание–грунт» в условиях плотной застройки на территории г. Москвы; проведено сопоставление данных о деформациях оснований, полученных при моделировании, с данными мониторинговых наблюдений, с расчетами по методу послойного суммирования. Математические расчеты проведены с использованием как табличных значений параметров физико-механических свойств грунтов, так и экспериментально определенных непосредственно на площадке. Для получения более достоверных результатов математического моделирования необходимо наличие данных стабилметрических испытаний, особое внимание необходимо уделить разработке отечественных нормативов для определения коэффициента Пуассона, коэффициента бокового давления грунта и угла дилатансии.

Ключевые слова:

Грунт, напряженно-деформированное состояние, метод конечных элементов, модуль деформации, моделирование, осадка, параметры грунта, методика определения параметров, численное моделирование.

Введение

При большом разнообразии инженерно-геологических условий территории города Москвы во многих случаях строительство новых зданий и сооружений на площадках с плотной застройкой приводит к деформациям, а иногда и разрушениям расположенных по соседству существующих зданий. Поэтому при осуществлении новой или повторной застройки необходимо обеспечить надежное состояние существующих зданий на застроенных площадках с различными инженерно-геологическими условиями. Обеспечение надежности требуют тщательного рассмотрения и учета характеристик проектируемых зданий и возможных конструкций их фундаментов, а также технических характеристик и состояния конструкций существующих зданий. При выполнении расчетов оснований существующих зданий и сооружений, подвергаемых влиянию нового строительства, следует учитывать изменения физико-механических свойств грунтов и гидрогеологических условий в процессе соседнего строительства, в том числе с учетом сезонного промерзания и оттаивания грунтов массива. Учет совместной работы системы «ос-

нование–грунт» на протяжении многих десятилетий является основополагающим принципом расчета и проектирования в отечественных нормах [1].

Информационной основой для проведения геотехнических расчетов с использованием моделей механики грунтов, на основании которых принимаются проектные решения по устройству фундаментов зданий и сооружений, являются инженерно-геологические изыскания [2, 3 и др.]. В настоящее время в ходе инженерно-геологических изысканий определение необходимых параметров грунтов производится в разных объемах и с разной целью в зависимости от стадии проектирования. При решении сложных геотехнических задач все чаще применяются программные комплексы на основе метода конечных элементов. Применение таких комплексов требует особого внимания к моделям грунтового основания и назначения параметров [4].

По данным рабочей группы European Geotechnical Thematic Network, у пользователей современных программных продуктов PLAXIS, ABAQUS, ANSYS и др., позволяющих оценивать напряженно-деформированное состояние грунтов,

часто возникают трудности по определению и заданию входных параметров; определению начальных условий; выбору подходящей модели, достоверно описывающей поведение материала при нагружении; интерпретации результатов [5, 6].

При использовании программ требуется ввести исходные данные – свойства грунтов, которые фигурируют как более или менее привычные их характеристики, полученные в ходе инженерно-геологических изысканий, а затем начать процесс моделирования и проанализировать результаты. Однако на фоне этого остается скрытым процесс, который заложен в основу модели, описывающей поведение системы «сооружение–основание», и расчетчику остается уповать на результаты, выдаваемые машиной и доверять ее результатам [7]. Ориентация на разнообразную и расплывчатую информацию, недобросовестность исполнителя изысканий, ведет к заложению проектировщиками больших коэффициентов запаса в проектных решениях для исключения ошибочных решений и аварий.

При этом необходимо отметить, что описание инженерно-геологических условий территории строительства, выделение инженерно-геологических элементов, полевые и лабораторные работы выполняются согласно существующим нормативным документам.

Многие организации в настоящее время не имеют возможности проводить полевые определения прочности и деформируемости грунтов, сводя полевые работы к буровым работам с определением классификационных и основных физических свойств. Показатели механических свойств грунта, используемые в расчетах, часто принимают по таблицам СНиПов и ГОСТов [8 и др.]. Однако эти данные являются справочными, табличными и могут использоваться только для предварительной оценки напряженно-деформированного состояния. Одним из главных путей повышения точности оценки напряженно-деформированного состояния является достоверное определение механических свойств грунтов.

В связи с огромными темпами роста городов – мегаполисов (например, г. Москва, Санкт-Петербург, Новосибирск, Красноярск), и отсутствием достаточного места для строительства, наличием очень плотной застройки, усложнением инженерно-геологических условий проблема оценки напряженно-деформированного состояния приобретает актуальное значение [9].

Вопросы изучения напряженно-деформированного состояния грунтовых оснований отражены в работах Г.К. Бондарика, Г.Г. Болдырева, С.С. Вялова, Н.М. Герасимова, М.Н. Гольдштейна, И.П. Зелинского, И.П. Иванова, Э.В. Калинина, Н.Н. Маслова, А.В. Перельмутар, З.Г. Тер-Мартirosяна, Н.А. Цыговича, Д.Е. Польшина, А.Г. Шашкина, К.Г. Шашкина, В.М. Улицкого, Л.А. Строковой, Н.Ф. Schweiger, J. Burland, D.M. Potts, L. Zdravkovic, D.M. Wood, C.P. Wroth, P.A. Wermeer, T. Schanz, R.K. Rowe, I.F. Collins,

K.L. Soderman, J. Andrade, P. Mayne, P.V. Lade, A.M. Puzrin, J. Koseki, R. Kuwano и многих других [10, 11 и др].

Для оценки влияния способа определения свойств грунтов на результаты моделирования нами рассмотрена локальная литотехническая система взаимодействия «основание–грунт» в условиях плотной застройки на территории г. Москвы, по адресу ул. Ходынская, владение 2.

Цель работы: изучить характер распределения напряжений, деформаций в основании нового здания в условиях плотной застройки.

В задачи исследования входило: анализ отечественного и зарубежного опыта; определения параметров грунтов по литературным и фондовым источникам; сбор, систематизация и анализ имеющихся геологических сведений; составление модели грунтового массива; расчеты деформаций методом послойного суммирования и численное моделирование напряженно-деформированного состояния грунтового основания с показателями механических свойств, определенных различным способом; сопоставление данных моделирования и традиционных расчетов согласно СП 22.13330.2016 с данными многолетних мониторинговых наблюдений [12].

Инженерно-геологическая характеристика участка

На участке по адресу ул. Ходынская, владение 2 расположено производственное здание и по адресу ул. Ходынская, д. 4 – жилое здание. Здание главного производственного корпуса (ул. Ходынская, владение 2), четырехэтажное, круглое в плане, с подвалом, 1931 года постройки, с несущими колоннами и несущими стенами, фундаменты стен ленточные, бутовые, фундаменты колонн отдельностоящие, монолитные железобетонные.

Согласно техническому заданию, на площадке изысканий проектируется строительство многофункционального комплекса, состоящего из двух 38-ми этажных зданий с единой шестиуровневой подземной автостоянкой с заглублением от существующих планировочных отметок на 25,0 м (рис. 1). Размеры здания 45?45 м и 65?48 м. Несущей конструкцией является монолитный железобетонный каркас, со стенами жесткости, ограждающими – кирпичные самонесущие стены, предполагаемый тип фундаментов – монолитная железобетонная плита на естественном или свайном основании. Нагрузки составляют до 90 т/м².

В процессе изысканий были пробурены 16 скважин диаметром 340 мм глубиной 60,0...80,0 м и 25 скважин диаметром 168 мм глубиной 35,0...40,0 м, общим метражом 2056 п.м, выполнено 23 испытания грунтов статическим и 11 испытаний динамическим зондированием, проведены полевые сейсморазведочные работы на четырех профилях длиной 74–132 м, выполнены 14 испытаний грунта в скважинах прессиометром, отобраны 195 образцов грунта нарушенной и ненарушенной структуры и выполнен комплекс лаборатор-

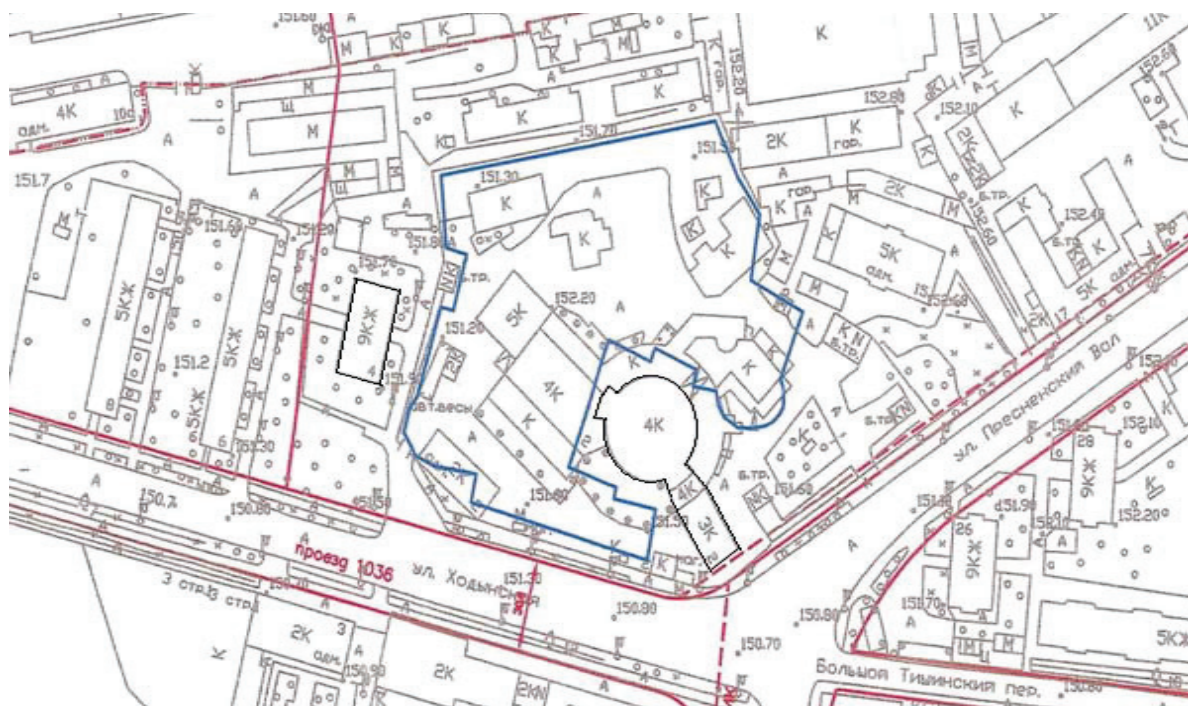


Рис. 1. Ситуационный план территории изысканий. Масштаб 1:2000

Fig. 1. Location of the objects. Scale 1:2000

ных исследований физико-механических и химических свойств грунтов и подземных вод.

В геоморфологическом отношении участок строительства приурочен к поверхности третьей (ходынской) надпойменной террасы р. Москвы с абсолютными отметками 151,00...152,50 м.

Геологический разрез изучен на глубину до 80 м и представлен комплексом отложений различного возраста и генезиса (рис. 2). Нижняя часть разреза сложена мощной толщей известняков среднекаменноугольного возраста (C_2^{mc-pd}), малопрочных и средней прочности. Большую часть разреза занимают закономерно чередующиеся пакки известняков, мергелистых глин и мергелей позднекаменноугольного возраста (C_3). Выше залегают ниже-среднечетвертичные флювиогляциальные и лимногляциальные отложения донского-московского межледникового (f, lgIdns-IIms), представленные песками мелкими и пылеватыми, насыщенными водой, плотными и супесями пластичными. Они перекрыты среднечетвертичными аллювиально-флювиогляциальными отложениями третьей надпойменной террасы р. Москвы (a, f3IIhd), представленными разнозернистыми песками с линзами гравийно-галечного грунта, малой степени водонасыщения. С поверхности повсеместно залегают современные техногенные отложения, представленные преимущественно песками средней крупности со строительным мусором до 40 %. Вблизи существующих зданий и заглубленных помещений, а также в местах проложения инженерных коммуникаций мощность техногенных грунтов увеличивается до 7,0 м.

В толще грунтов основания вскрыты два водоносных горизонта.

Первый от поверхности водоносный горизонт, вскрытый на глубинах 10,5...11,85 м, имеет двухслойное строение.

Подземные воды верхней части горизонта приурочены к толще аллювиальных и флювиогляциальных песков, а также к прослоям песков в пластичных супесях четвертичных отложений, нижняя часть горизонта приурочена к известнякам перхуровской пачки дорогомилловского горизонта, а также к прослоям щебня в толще отложений коры выветривания и к пескам, заполняющим древние карстовые полости. Эти два слоя гидравлически связаны между собой, поскольку на отдельных участках пески, насыщенные водой, залегают непосредственно на известняках.

Подземные воды нижнего (среднекаменноугольного) водоносного горизонта вскрыты на глубинах 67,40...70,20 м. Подземные воды напорные, с величиной напора 24,7...27,7 м. Нижний водоупор не вскрыт.

Максимальный уровень подземных вод первого от поверхности водоносного горизонта рекомендуется принять на абсолютной отметке 142,00 м, без учета барражного эффекта в результате устройства «стен в грунте».

В толще грунтов основания выделяются 25 инженерно-геологических элементов (ИГЭ), для каждого из которых получены нормативные и расчетные значения основных показателей физико-механических свойств грунтов.

Расчет деформаций методом послойного суммирования

Согласно расчетам деформаций окружающей застройки методом послойного суммирования (СП 22.13330.2016), осадки сооружений без учета строительства для жилого дома по адресу ул. Ходынская, д. 4 составят 2,70 см, для здания главного производственного корпуса ул. Ходынская, владение 2 – 1,90 см; а с учетом нового строительства – 2,80 и 2,05 см соответственно [12]. На рис. 3 приведены эпюры распределения сжимающих напряжений по вертикальному сечению в массиве грунта от имеющихся и проектируемого сооружений.

Для организации работ по геодезическому мониторингу на несущих стенах по периметру зданий окружающей застройки и на опорах теплопроводов были установлены ственные и плитные марки. В качестве исходных пунктов для производства инструментальных геодезических наблюдений использовался ственной репер МГГТ и четыре ственных репера. Методика инструментальных геодезических наблюдений заключается в периодическом (по циклам) высокоточном нивелировании

стенных марок по программе II класса двойными ходами «прямо» и «обратно» [12, 13]. В каждом цикле наблюдений вычисляются отметки всех установленных ственных марок. По разности отметок одноименных марок в смежных циклах измерений получают осадки ственных марок, которые выписываются в сводные таблицы с нарастающим итогом за весь период наблюдений (раз в месяц). При выполнении наблюдений использовался высокоточный цифровой нивелир Trimble DINI 12 и комплект штрихкодowych нивелирных реек с инварной полосой. Нивелирная сеть строилась в виде системы полигонов, схема которых одинакова во всех циклах наблюдений. Невязки в полигонах нивелирной сети не превышают величин, вычисленных по формуле $F_h = \pm 0,5 \text{ мм} \sqrt{n}$, где n – количество штативов в полигонах. После выполнения полевых измерений все данные нивелирования обрабатываются по компьютерной программе строгого уравнивания STAR*LEV [14].

По результатам инструментальных геодезических наблюдений (мониторинга) за окружающей застройкой установлено, что осредненные суммар-

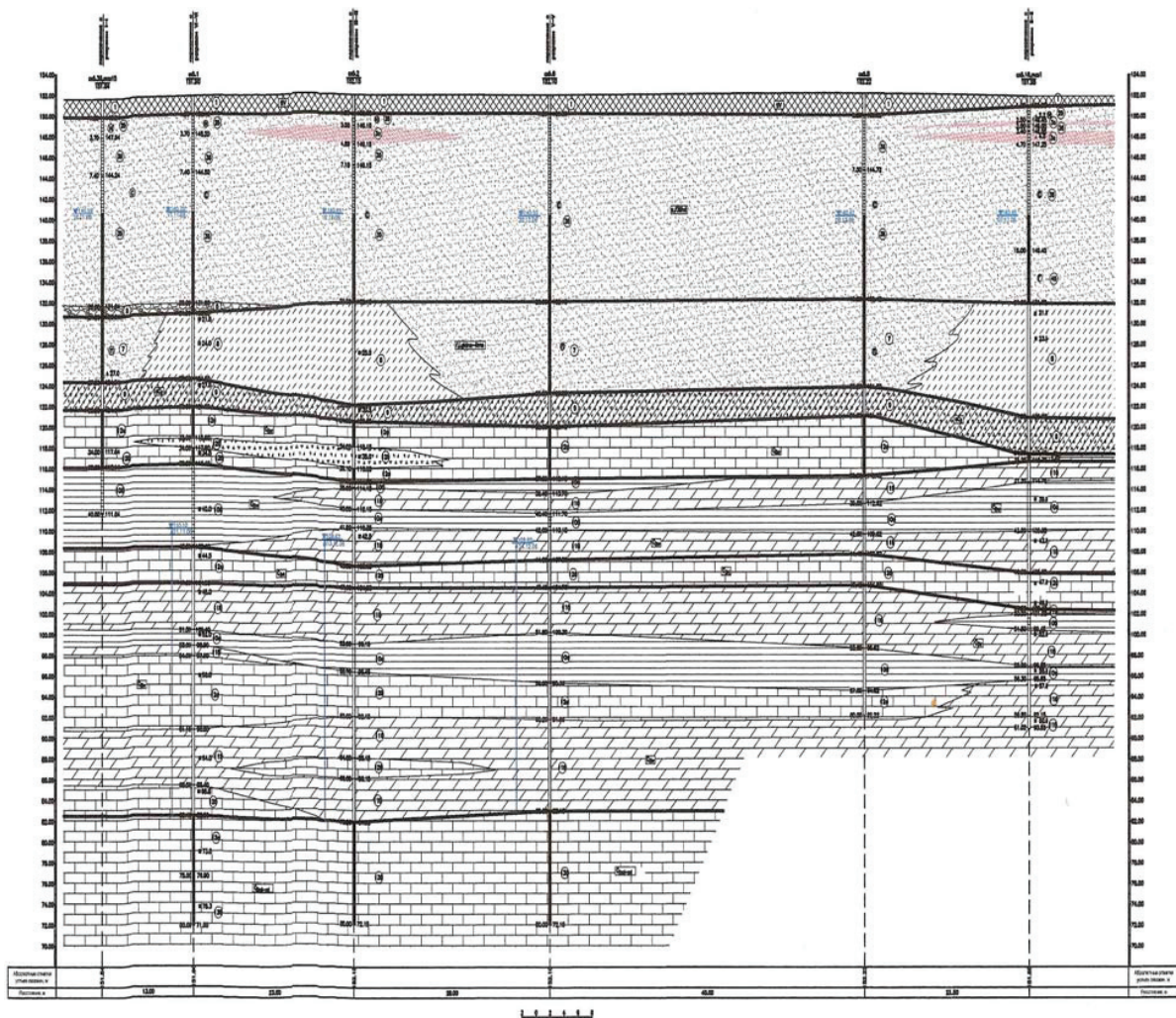
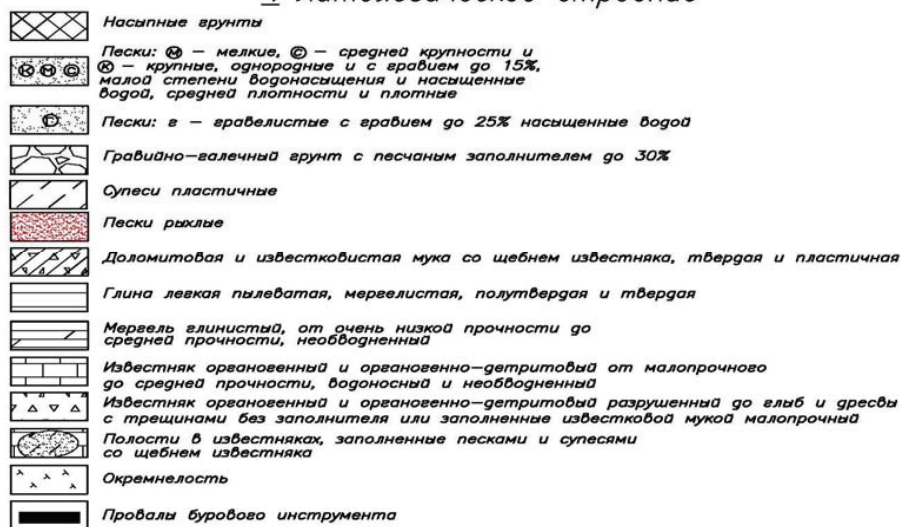


Рис. 2. Инженерно-геологический разрез участка

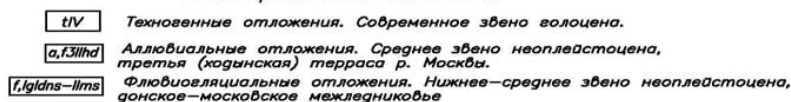
Fig. 2. Engineering-geological cross-section of the site

I Литологическое строение

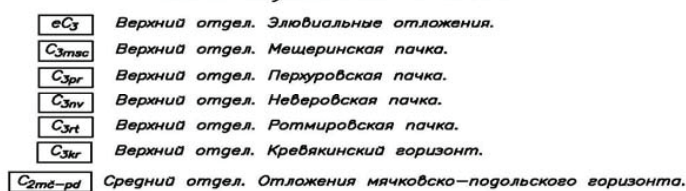


II Стратиграфо-генетические комплексы

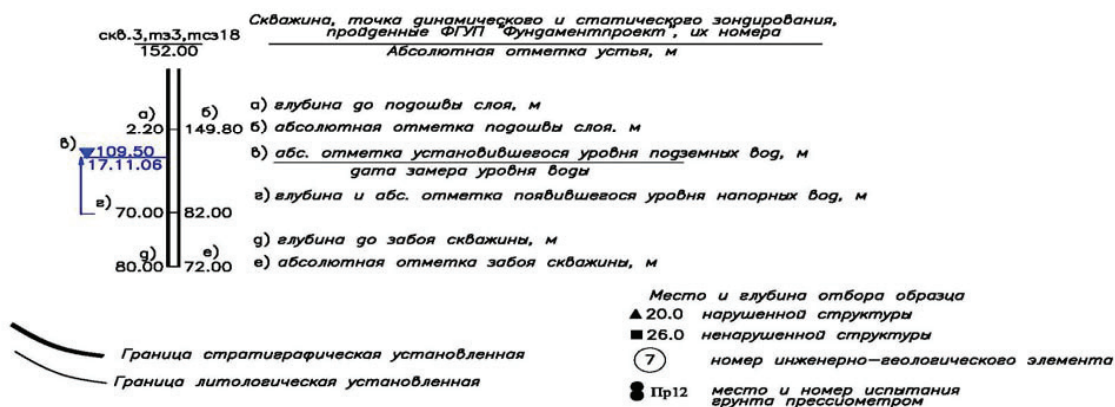
Четвертичная система



Каменноугольная система



III Прочие знаки



Консистенция глинистых и степень влажность песчаных грунтов



Условные обозначения к рис. 2.

Legend to Fig. 2.

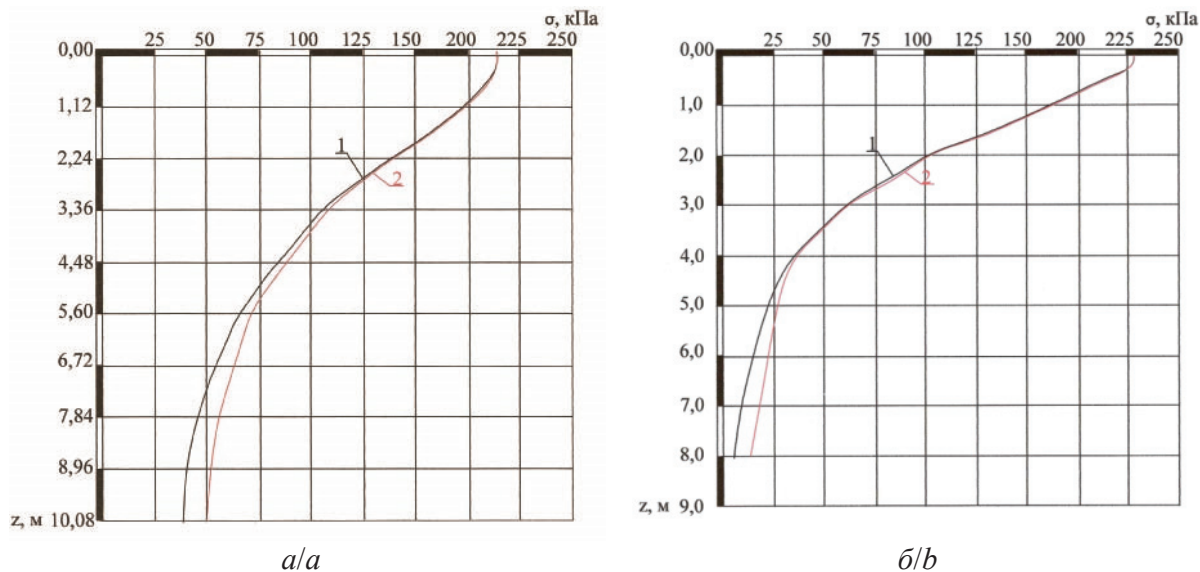


Рис. 3. Эпюры распределения сжимающих напряжений по вертикальному сечению в массиве грунта от имеющегося сооружения (1) и с учетом влияния строящегося multifunctional комплекса (2): а) жилого 9-ти этажного здания; б) производственного 4-этажного здания

Fig. 3. Diagrams of distribution of compressive stresses in vertical section of the soil from existing structures (1) and taking into account the impact of construction of a multifunctional complex (2): a) residential 9-storey building; b) production 4-storey building

ные осадки большинства стальных марок для жилого дома по адресу ул. Ходынская, д. 4 без учета строительства – 0,20 см, для здания главного производственного корпуса ул. Ходынская, владение 2 – 0,40 см; а с учетом строительства 0,60 см – ул. Ходынская, д. 4 и 0,70 см – ул. Ходынская, владение 2.

Глубина зоны взаимодействия по адресу ул. Ходынская, д. 4 составляет от веса жилого здания 12,76 м, а с учетом строительства multifunctional комплекса – 13,50 м; для производственного сооружения по адресу ул. Ходынская, владение 2 напряжения от веса самого сооружения – 10,20 м, а с учетом строительства – 10,50 м.

Анализ напряженно-деформированного состояния грунтового массива методом конечных элементов

Для количественной прогнозной оценки влияния возможных проектируемых мероприятий на существующее напряженно-деформированное состояние грунтового массива выполнено математическое моделирование геотехнических условий в программном комплексе Plaxis 8.2 апробированном при строительстве большого числа строительных объектов в Европе, а также при строительстве большого числа возводимых сооружений, как на свайном, так и на естественном основании в г. Москве [15, 16].

Программа PLAXIS 8.2 представляет собой специализированную двумерную компьютерную программу, основанную на методе конечных элементов, которая используется для расчетов деформации и устойчивости различных геотехнических объектов [17, 18 и др.]. Реальная ситуация может быть смоделирована с помощью модели плоской

деформации или осесимметричной модели. Программа имеет удобный графический интерфейс, который дает возможность пользователю быстро создавать геометрическую модель и сетку конечных элементов, основанную на представленном вертикальном поперечном разрезе. Расчет проводится с использованием по модели Кулона–Мора. Ограждение котлована моделируется в виде балки с эквивалентными жесткостными характеристиками. Фундаменты существующих зданий моделировались балками значительной жесткости с приложенными к ним нагрузками. Подкосы ограждения котлована моделируются анкерными элементами [19, 20].

Ниже представлены изополя вертикальных деформаций грунтового массива после приложения всех действующих нагрузок проектируемого multifunctional комплекса совместно с имеющимся зданием (жилым зданием – рис. 4 и производственным зданием – рис. 5).

В расчетах деформаций использовались значения механических свойств, определенных двумя разными способами: а – по таблицам СП 22.13330.2016, или «табличные»; б – экспериментально – лабораторными и полевыми методами на площадке, или «истинные».

Расчеты деформаций с использованием табличных значений прочности и деформируемости грунтов по СП 22.13330 2016 для жилого здания составили 0,32 см, с учетом нового проектируемого здания – 0,52 см, для 4-этажного производственного здания 0,17 и 0,27 см соответственно.

При расчетах деформаций с использованием экспериментальных значений прочности и деформируемости грунтов осадки для жилого здания со-

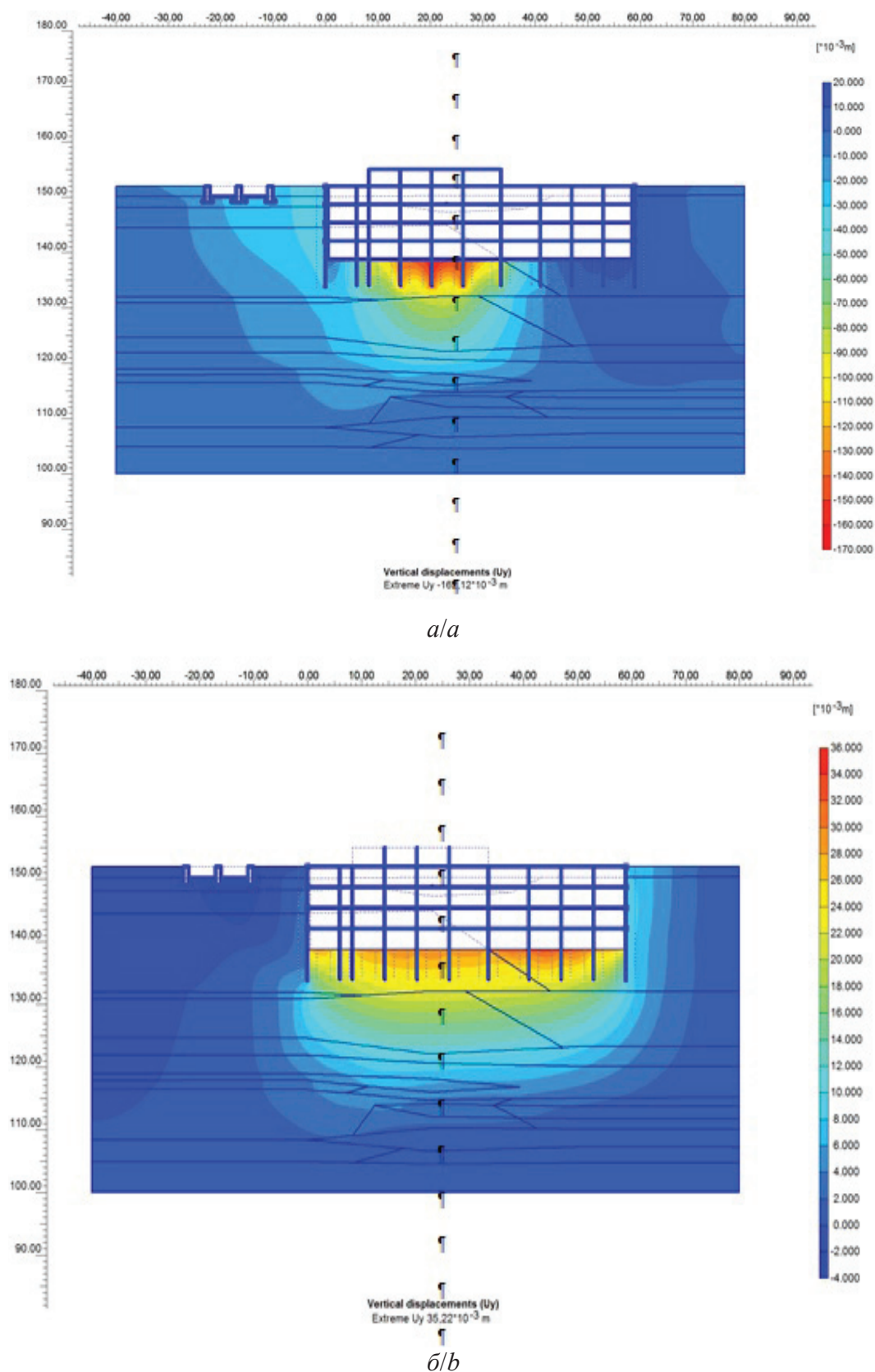


Рис. 4. Изополя вертикальных деформаций грунтового массива для жилого и проектируемого зданий со значениями механических свойств: а) табличные; б) истинные

Fig. 4. Contour lines of vertical deformations of soil mass for residential and designed buildings with values of mechanical properties: a) table; b) experimental

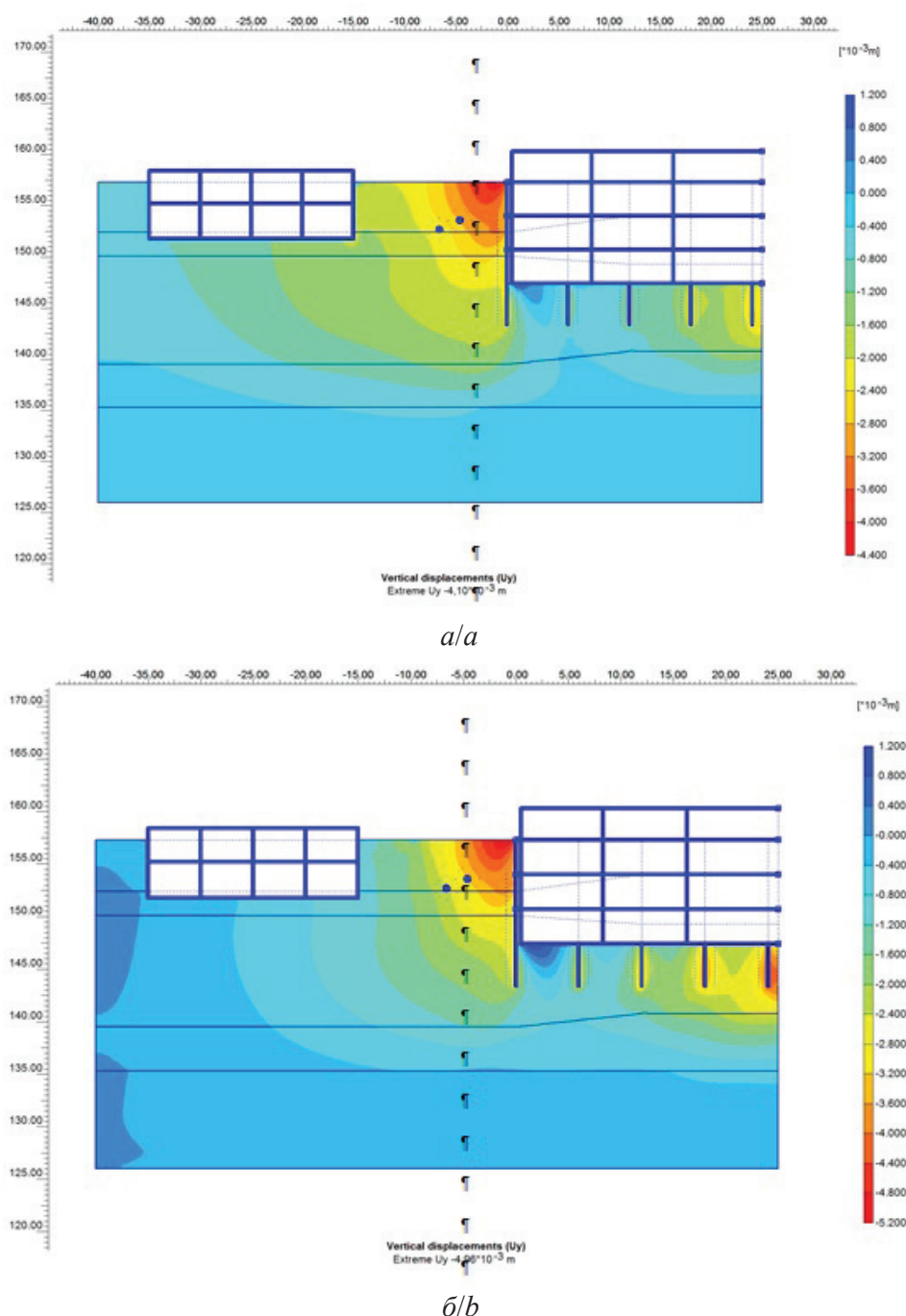


Рис. 5. Изополя вертикальных деформаций грунтового массива для производственного и проектируемого зданий со значениями механических свойств: а) табличные; б) истинные

Fig. 5. Contour lines of vertical deformation of soil mass for production and design buildings with the values of mechanical properties: a) table; b) experimental

ставили 0,25 см, с учетом нового проектируемого здания – 0,65 см, для 4-этажного производственного здания 0,42 и 0,72 см соответственно.

Результаты исследований и их обсуждение

Анализируя полученные результаты, следует отметить, что расчет осадки грунтовых оснований традиционными методами дает завышенную в

5–10 раз величину деформаций по сравнению с данными натурных наблюдений.

Метод послойного суммирования, заложенный в действующих нормативных документах, предложенный в начале XX в., применим в основном для расчетов небольших по размерам фундаментов зданий и сооружений и при отсутствии в основании пластов очень плотных малосжимаемых грунтов.

Таблица. Величины осадок, определенные разными методами

Table. Vertical displacements determined by different methods

Наименование объекта Name of the object	Метод определения осадок, см/Method of determining displacements, cm							
	Метод послойного суммирования (СП 22.13330.2016) Slicing summation method		PLAXIS 8.2				Данные мониторинга Monitoring data	
	Без учета нового строительства Without new construction	С учетом нового строительства With new construction	Без учета нового строительства Without new construction		С учетом нового строительства With the new construction		Без учета нового строительства Without new construction	С учетом нового строительства With new construction
			Параметры грунта/Soil parameters					
			Табличные Table	Истинные Experimental	Табличные Table	Истинные Experimental		
Жилое здание по адресу: ул. Ходынская, д. 4 Residential building, Khodynka street, 4	2,70	2,80	0,32	0,25	0,52	0,65	0,20	0,60
Здание главного производственного корпуса по адресу ул. Ходынская, владение 2 Main production building, Khodynskayz street, estate 2	1,90	2,05	0,17	0,42	0,27	0,72	0,40	0,70

К недостаткам этого метода относятся: громоздкость вычислений, малая точность из-за множества допущений, например, определение осадок без учета боковых деформаций грунта. Отклонения расчетных деформаций от фактических часто составляют 30–50 %. К достоинствам этого метода следует отнести его универсальность, ясность оценки работы грунта основания.

На современной ступени развития науки необходимо пользоваться более совершенными способами расчета деформаций, а именно математическим моделированием. Наиболее достоверные результаты дает программный комплекс Plaxis 8.2, данные которого сопоставимы с данными многолетних мониторинговых наблюдений за деформациями зданий и сооружений (таблица).

Результаты моделирования показали, что в пределах моделируемой области напряжения и деформации в грунтовом массиве, а также дополнительные осадки фундаментов существующих зданий не превышают максимально допустимых значений.

Необходимо заметить, что программный комплекс Plaxis 8.2 дает результаты близкие с мониторинговыми данными (натурными наблюдениями), только при входных параметрах, полученных непосредственно на площадке, а не из справочных пособий. Поэтому рекомендуется при проектировании в сложных инженерно-геологических условиях, а также для сооружений 1 уровня ответственности все входные параметры для последующего моделирования определять непосредственно на площадке, что повысит точность расчетов.

Заключение

На основании обобщения региональных геологических данных и анализа результатов камеральной обработки материалов полевых и лаборатор-

ных исследований можно сделать вывод, что участие работ относится к III (сложной) категории сложности инженерно-геологических условий.

Разработана цифровая модель локальной литотехнической системы взаимодействия «основание–грунт» в условиях плотной застройки. Поведение грунтового массива смоделировано с помощью упругой идеально-пластической модели. Рассчитаны деформации грунтового основания. Обеспечение достаточной точности расчетов связано с необходимостью проведения полноценных лабораторных и полевых исследований для определения механических свойств грунтов. Показано преимущество комплексирования методов по оценке фактических деформаций объектов и МКЭ для описания напряженно-деформированного состояния объекта.

Причина низкой точности простейших методов расчета осадок заключается в том, что работу грунта нельзя описать одним параметром. Для этого необходимо перестроить всю систему, начиная от инженерно-геологических изысканий. Необходимо, чтобы инвестор заказал более подробные геологические изыскания с определением специальных параметров сложных моделей механики грунтов в трехосных испытаниях (в стабилометрах). Компрессионные испытания не позволяют откорректировать все входные параметры. Параметры модели должны определяться на основании сопоставления лабораторных и полевых испытаний грунтов с соответствующими тестовыми расчетами в рамках выбранной модели.

При отсутствии стабилометрических испытаний и задании характеристик грунтов в соответствии с рекомендациями разработчиков Plaxis математическое моделирование можно использовать только для первичного моделирования поведения

грунта. При создании конечно-элементной модели, решении задач и принятии проектных решений для задач «нулевого цикла» необходимо проведение предварительных прикидочных расчетов, подтверждающих корректность работы грунтовых моделей.

Содержание и методологические основы математического определения взаимодействия системы «основание–грунт» должны сделаться постепенно пристальным объектом научного исследования, необходимо создание новых научно-методологических подходов как по определению отдельных параметров, так по назначению параметров в каче-

стве входных для более достоверных и детальных результатов.

Необходимо уделить особое внимание разработке отечественных нормативов для определения коэффициентов Пуассона и бокового давления грунта в состоянии покоя, угла дилатансии.

Следует регламентировать методику определения этих параметров с достаточной надежностью и с приемлемыми издержками.

Приведенные результаты моделирования подтверждают важность выбора грунтовой модели и расчетных параметров при проведении геотехнических расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тер-Мартирян А.З., Мирный А.Ю., Соболев Е.С. Особенности определения параметров современных моделей грунта в ходе лабораторных испытаний // *Геотехника*. – 2016. – № 1. – С. 66–72.
2. Nikulina M.E., Gorobtsov D.N., Pendin V.V. Engineering and Geological Audit in Design and Construction of Linear Transport Facilities. *Procedia Engineering*. – 2017. – V. 189. – P. 70–74.
3. Rock heterogeneity from thermal profiles using an optical scanning technique / Yu. Popov, A. Parshin, E. Chekhonin, D. Gorobtsov, D. Miklashevskiy, D. Korobkov, R. Suarez-Rivera, S. Green // *46th US Rock Mechanics Geomechanics Symposium 2012*. – Chicago, IL, United States, 24–27 June 2012. – V. 2. – P. 1186–1193.
4. Mayne P.W. Keynote lecture: in-situ geocharacterization of soils in the year 2016 and beyond // *Advances in Soil Mechanics: Geotechnical Synergy: Proc. 15th PCSMGE*. – Buenos Aires, 2015. – Amsterdam: IOS Press, 2015. – V. 5. – P. 139–161.
5. Mangushev R.A., Konyushkov V.V., Dyakonov I.P. Analysis of Practical Application of Screw in Cast Piles // *Soil Mechanics and Foundation Engineering*. – 2014. – V. 51 (5). – P. 227–233.
6. Strokov L.A. Numerical model of surface subsidence during subway tunneling // *Soil Mechanics and Foundation Engineering*. – 2009. – V. 46 (3). – P. 117–119.
7. Строкова Л.А., Епифанова Е.А., Коржнева Т.Г. Численный анализ поведения основания опоры моста на старой железнодорожной линии // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2017. – V. 328. – № 5. – С. 125–139.
8. Zdobin D.Yu., Semenova L.K. Geological engineering structure and physical-mechanical properties of soils of unglacial sediments of St. Petersburg // *Vestnik of Saint Petersburg University. Series Geology. Geography*. – 2008. – V. 1. – P. 30–36.
9. Zdobin D.Yu., Yuskova M.A. Methods of analysis of archaeological ceramics physical-mechanical properties // *Vestnik of Saint Petersburg University. Series Geology. Geography*. – 2008. – V. 2. – P. 50–59.
10. Deformations of soil in deep excavations: Comparing calculation results with in-situ measurements / V.M. Ulitsky, A.G. Shashkin, K.G. Shashkin, M.B. Lisyuk, V.A. Vasenin // *Proc. of the 17th International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering: the Academia and Practice of Geotechnical Engineering*. – St. Petersburg, 2009. – V. 3. – P. 2107–2110.
11. Пургина Д. В., Строкова Л. А., Кузеванов К. И. Моделирование гидрогеологических условий обоснования антиландслайных мер на участке набережной реки Кама в Перми // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2016. – С. 327. – № 1. – P. 116–127.
12. СП 22.13330.2016. Основания зданий и сооружений. – М.: Стандартинформ, 2011. – 166 с.
13. Karst hazard assessment in the design of the main gas pipeline (South Yakutia) / L.A. Strokov, E.M. Dutova, A.V. Ermolaeva, I.N. Alimova, A.B. Strelnikova // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2015. – V. 27. – 6 p.
14. Strokov L.A., Teterin E.A. Identification, diagnosis and ranking of risks of geohazard in pipeline and urbanized territories // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2016. – V. 43. – 6 p.
15. Фи Хонг, Строкова Л.А. Классификация типов почв в Ханое (Вьетнам) при изучении оседания грунта при добыче подземных вод // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2017. – V. 328. – № 4. – С. 6–17.
16. Soil-structure interaction effects / V.M. Ulitsky, A.G. Shashkin, K.G. Shashkin, V.A. Shashkin, M.B. Lisyuk // *Geotechnical Engineering for Infrastructure and Development: Proc. of the XVI European Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, ECSMGE*. – 2015. – V. 7. – P. 4191–4196.
17. Plaxis. Material Models Manual. – 2016. – 216 p. URL: <https://www.plaxis.ru> (дата обращения 11.09.2017 г.).
18. Analysis of the settlements of buildings and structures erected on weak clayey soils with allowance for shear deformations over time / M.A. Luchkin, V.M. Ulitsky, A.G. Shashkin, K.G. Shashkin // *Soil Mechanics and Foundation Engineering*. – 2007. – V. 44 (2). – P. 56–61.
19. Examination of the potential of the SDMT to estimate in-situ stiffness decay curves / S. Amoroso, P. Monaco, B.M. Lehan, D. Marchetti // *Soils and Rocks*. – 2014. – V. 37 (3). – P. 177–194.
20. Randolph M.F., Jamiolkowski M.B., Zdravkovic L. Load Carrying Capacity of Foundations // *Advances in Geotechnical Engineering: the Skempton Conference* / Eds. R.J. Jardine, D.M. Potts, K.G. Higgins. – London, 2004. – P. 207–240.

Поступила 14.09.2017 г.

Информация об авторах

Кулешов А.П., аспирант кафедры инженерной геологии Российского государственного геологоразведочного университета им. Серго Орджоникидзе.

Пендин В.В., доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой инженерной геологии Российского государственного геологоразведочного университета им. Серго Орджоникидзе.

UDC 624.131

INFLUENCE OF THE METHOD FOR DETERMINING SOIL PROPERTIES IN NUMERICAL CALCULATIONS OF DEFORMATIONS

Alexander P. Kuleshov¹,
kuleshov@inzhgeos.ru

Vadim V. Pendin¹,
pendin@yandex.ru

¹ Sergo Ordzhonikidze Russian State Geological Prospecting University,
23, Miklukho-Maklay street, Moscow, 117997, Russia.

The relevance of the research is caused by the need of quality of engineering-geological survey for construction in constrained urban environment. Quality research is ensuring the reliability of existing residential and industrial foundation, is a resource-saving, minimizes the volume of capital expenditures for reconstruction of buildings and structures caught in the zone of influence of new construction. It is necessary to determine the required soil parameters for later use in numerical simulation, it is a very important component of ensuring the quality, reliability of estimation of stress-strain state.

The main aim of the research is to study the pattern of stress distribution, deformation at the base of a new building in dense areas, to compare the amount of precipitation of buildings and structures, obtained by various methods, to identify deficiencies of methodology for determining the parameters used in numerical simulation.

Methods of the research: analysis of domestic and foreign experience; determination of soil strength parameters on bibliographical and archival sources; collection, systematization and analysis of available geological information; compiling the model of soil mass; calculation of strains by the layer wise summation and numerical modeling of the stress-strain state of a subgrade with the mechanical properties defined in various ways; mapping the simulation data and traditional calculations to SP 22.13330.2016 with the observations.

Research results. The paper considers local lithotechnical system of interaction «foundation–soil» in the conditions of dense development on the territory of Moscow. The authors have compared the data on foundation deformation obtained in simulation with the observations and with calculations by the method of layer-by-layer summation. Mathematical calculations were carried out using both the table values of the parameters of soil mechanical properties and the ones experimentally determined at site. For more reliable results mathematical modeling requires data stabilometric test, especially to pay attention to the development of national standards to determine the Poisson's ratio, coefficient of lateral earth pressure and the angle of dilatancy.

Key words:

Soil, stress-strain state, finite element method, modulus of deformation, modeling, settlement, soil parameters, methods of determining parameters, numerical simulation.

REFERENCES

1. Ter-Martirosyan A.Z., Mirny A.Yu., Sobolev E.S. Peculiarities of definition of parameters of modern models of soil during laboratory tests. *Geotechnics*, 2016, vol. 1, pp. 66–72. In Rus.
2. Nikulina M.E., Gorobtsov D.N., Pendin V.V. Engineering and Geological Audit in Design and Construction of Linear Transport Facilities. *Procedia Engineering*, 2017, vol. 189, pp. 70–74.
3. Popov Yu., Parshin A., Chekhonin E., Gorobtsov D., Miklashevskiy D., Korobkov D., Suarez-Rivera R., Green S. Rock heterogeneity from thermal profiles using an optical scanning technique (Conference Paper). *46th US Rock Mechanics. Geomechanics Symposium 2012*. Chicago, IL, United States, 24–27 June 2012. Vol. 2, pp. 1186–1193.
4. Mayne P.W. Keynote lecture: in-situ geocharacterization of soils in the year 2016 and beyond. *Advances in Soil Mechanics: Geotechnical Synergy. Proc. 15th PCSMGE*. Buenos Aires, 2015. Amsterdam, IOS Press, 2015. Vol. 5, pp. 139–161.
5. Mangushev R.A., Konyushkov V.V., Dyakonov I.P. Analysis of Practical Application of Screw-in Cast Piles. *Soil Mechanics and Foundation Engineering*, 2014, vol. 51, no. 5, pp. 227–233.
6. Strokova L.A. Numerical model of surface subsidence during subway tunneling. *Soil Mechanics and Foundation Engineering*, 2009, vol. 46, no. 3, pp. 117–119.
7. Strokova L.A., Epifanova E.A., Korzhneva T.G. Numerical analysis of bridge foundation behaviour on the old railway line. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 5, pp. 125–139. In Rus.
8. Zdobin D.Yu., Semenova L.K. Geological engineering structure and physical-mechanical properties of soils of unglacial sediments of St. Petersburg. *Vestnik of Saint Petersburg University. Series Geology. Geography*, 2008, vol. 1, pp. 30–36.
9. Zdobin D. Yu., Yuskova M.A. Methods of analysis of archaeological ceramics physical-mechanical properties. *Vestnik of Saint Petersburg University. Series Geology. Geography*. 2008, vol. 2, pp. 50–59.
10. Ulitsky V.M., Shashkin A.G., Shashkin K.G., Lisyuk M.B. Vasin V.A. Deformations of soil in deep excavations: Comparing calculation results with in-situ measurements. *Proc. of the 17th International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering: The Academia and Practice of Geotechnical Engineering*. St. Petersburg, 2009. Vol. 3, pp. 2107–2110.
11. Purgina D.V., Strokova L.A., Kuzevanov K.I. Modeling hydrogeological conditions for antilandslide measures justification on the plot of the Kama river embankment in Perm. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 1, pp. 116–127. In Rus.
12. SP 22.13330.2011 *Osnovaniya zdaniy i sooruzheniy* [Code of rules 22.13330.2011. Soil bases of buildings and structures]. Moscow, Standartinform Publ., 2011. 166 p.
13. Strokova L.A., Dutova E.M., Ermolaeva A.V., Alimova I.N., Strelnikova A.B. Karst hazard assessment in the design of the main gas pipeline (South Yakutia). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2015, vol. 27, 6 p.
14. Strokova L.A., Teterin E. A. Identification, diagnosis and ranking of risks of geohazard in pipeline and urbanized territories. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2016, vol. 43, 6 p.
15. Phi Hong Thin, Strokova L.A. Classification of soil types for Hanoi (Vietnam) when studying land subsidence at groundwater ex-

- traction. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 4, pp. 6–17. In Rus.
16. Ulitsky V.M., Shashkin A.G., Shashkin K.G., Shashkin V.A., Lisyuk M.B. Soil-structure interaction effects Geotechnical Engineering for Infrastructure and Development. *Proceedings of the XVI European Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, ECSMGE*, 2015. Vol. 7, pp. 4191–4196.
 17. Plaxis. Material Models Manual. 2016. 216 p. Available at: <https://www.plaxis.ru> (accessed 11 September 2017).
 18. Luchkin M.A., Ulitsky V.M., Shashkin A.G., Shashkin K.G. Analysis of the settlements of buildings and structures erected on weak clayey soils with allowance for shear deformations over time. *Soil Mechanics and Foundation Engineering*, 2007, vol. 44, no. 2, pp. 56–61.
 19. Amoroso S., Monaco P., Lehane B.M., Marchetti D. Examination of the potential of the SDMT to estimate in-situ stiffness decay curves. *Soils and Rocks*, 2014, vol. 37 (3), pp. 177–194.
 20. Randolph M.F., Jamiolkowski M.B., Zdravkovic L. Load Carrying Capacity of Foundations. *Advances in Geotechnical Engineering: the Skempton Conf.* Eds. Jardine, Potts, Higgins. London, 2004, pp 207–240.

Received: 14 September 2017.

Information about the authors

Alexander P. Kuleshov, postgraduate, Sergo Ordzhonikidze Russian State Geological Prospecting University.

Vadim V. Pendin, Dr. Sc., professor, head of the department, Sergo Ordzhonikidze Russian State Geological Prospecting University.

УДК 550.41

ПОВЕДЕНИЕ PЗЭ+Y ВО ФТОРИДНО-ХЛОРИДНО-СУЛЬФИДНО-СУЛЬФАТНО-КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ НА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СТАДИЯХ ЩЕЛОЧНЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПО ДАННЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Широносова Галина Петровна¹,
shiron@igm.nsc.ru

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

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3.

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

Актуальность работы обусловлена появлением термодинамических данных по фосфатам тяжелых PЗЭ, баэстнезиту и паризиту, а также экспериментальных данных по устойчивости сульфатных комплексов лантаноидов и фторокомплексов иттрия в растворах. Это обстоятельство диктует необходимость оценки поведения PЗЭ+Y по обновленной термодинамической базе UNITHERM в условиях окисленных гидротермальных флюидов сложного хлоридно-сульфатно-бикарбонатного состава, характерных для щелочных магматических комплексов.

Цель работы: определение устойчивых ассоциаций минералов макро- и микросистемы и состава равновесных с ними гидротермальных флюидов, содержащих редкоземельные элементы в слабокислых и слабощелочных условиях при температуре 500–100 °C и давлении 2000–125 бар.

Методы исследования: термодинамическое моделирование взаимодействия монацита и кальцита с гидротермальными флюидами с применением программного комплекса HCh (разработчик Ю.В. Шваров). Для определения состояния равновесия в алгоритме программы использован метод минимизации свободной энергии Гиббса системы (программа GIBBS) в комплексе с базой термодинамических данных UNITHERM.

Результаты. Показано, что исходные твердые фазы монацит и кальцит при взаимодействии с флюидом в определенных условиях преобразуются в PЗЭ-флюорит, PЗЭ-фторапатит и ксенотим, при этом в слабокислых условиях образуется ангидрит, а при 100 °C еще и элементарная сера. В слабощелочных условиях сохраняется частично не прореагировавший кальцит и при высоких температурах (500 и 400 °C) образуется сода, при 100 °C обнаруживается нахколит. В обоих вариантах по кислотности-щелочности благодаря высокой концентрации сульфатной серы оказывается устойчивым тенардит. Рассмотрено распределение PЗЭ по формам во флюиде.

Ключевые слова:

PЗЭ, монацит, ксенотим, PЗЭ-фторапатит, PЗЭ-флюорит, тенардит, нахколит, сера, окисленный флюид, термодинамическое моделирование.

Исследованием расплавных и флюидных включений в минералах щелочных магматических пород и связанных с ними рудно-метасоматических образований были выявлены своеобразные по составу окисленные магматогенные флюиды [1–3]. Они характеризуются широкими вариациями состава с преобладанием среди солевых компонентов в водно-солевой фазе хлоридов, сульфатов, карбонатов и фторидов. Одновременное присутствие во включениях сульфидов и сульфатов: ангидрита – CaSO_4 , и тенардита – Na_2SO_4 – указывает на окисленные значения Eh флюидов, соответствующие сульфид-сульфатному равновесию [1]. Наличие в ряде многофазных рассол-расплавных флюидных включений тенардита [1, 4] может свидетельствовать о высоких значениях концентраций этого компонента в исходном флюиде, т. к. известно, что насыщенные растворы в нормальных условиях должны иметь концентрацию Na_2SO_4 не ниже 2 г-моль/кг H_2O . Кроме того, во флюидных включениях щелочных (карбонатитовых) комплексов более поздних гидротермальных стадий исследователи диагностируют гидрокарбонаты Na и Ca: гейюлюссит – $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, и нахколит – NaHCO_3 [1]. В по-

следнее время особое внимание уделяется находкам самородной серы во флюидных включениях щелочных золоторудных массивов [5].

По данным LA-ICP-MS анализа изученных включений, установлено, что законсервированные в них флюиды содержат редкоземельные элементы, концентрации которых могут достигать ураганных значений (например, месторождение Карасуг в Туве [6]). Все это сделало актуальным проведение термодинамических расчетов с целью анализа поведения PЗЭ в условиях сосуществования вышеуказанных минералов в присутствии окисленных флюидов фторидно-сульфидно-карбонатно-хлоридно-сульфатного состава [7], где к тому же приведены термодинамические характеристики тенардита. Отличительной чертой настоящей работы является то, что термодинамическая база данных UNITHERM программного комплекса HCh [8–10] пополнена новейшими результатами по характеристикам фосфатов тяжелых PЗЭ (для Y-, Dy-, Er-, Yb-фосфатов по данным [11]; для Tb-, Lu-фосфатов – по [12]) в отличие от предыдущей работы [7], где набор лантанидов ограничивался рядом только легких и средних PЗЭ от La до Gd, а

ксенотим состава YPO_4 рассматривался как аналог фосфатов тяжелых РЗЭ. Таким образом, стало возможным проследить условия устойчивости ксенотима в качестве идеального твердого раствора более полного состава – $(Y, Tb, Dy, Er, Yb, Lu)PO_4$ и РЗЭ-фторапатита, содержащего помимо легких РЗЭ (от La до Gd) практически все значимые лантаноиды и иттрий. В состав РЗЭ-фторапатита не введены фосфаты Ho и Tm из-за отсутствия для них термодинамических данных. Учитывая, что Ho и Tm являются нечетными лантаноидами, содержание которых на порядки ниже четных по номеру соседей, неучет их в составе РЗЭ-апатита не должен значимо исказить картину распределения лантаноидов в рассматриваемой системе. Помимо приведенных выше минералов, а также монацита и РЗЭ-флюорита, содержащих редкоземельные элементы, в состав возможных твердых фаз в ряде пробных вариантов включены РЗЭ-фторокарбонаты бастнезита и паризита постоянного состава $Ce_{0,5}La_{0,25}Nd_{0,2}Pr_{0,05}CO_3F$ и $CaCe_{0,95}La_{0,6}Nd_{0,35}Pr_{0,1}(CO_3)_3F_2$ соответственно [13]. Кроме того, из публикаций [12, 14] заимствованы новые данные по сульфатным комплексам всех лантаноидов и по фторокомплексам иттрия в отличие от более ранней работы [15], в которой детально описаны источники термодинамических данных для прочих твердых фаз и комплексов в растворах, кроме нахколита. Оценка термодинамических характеристик последнего дана в работе [16], в которой также показано, что для образования нахколита в гидротермальных условиях требуется высокая концентрация бикарбоната натрия ($NaHCO_3$).

Расчеты проведены для вариантов флюидов: слабокислого и слабощелочного. В расчетах исходный монацит (обр. 67199 из музея им. А.Е. Ферсмана) содержал: La-1,32E-03, Ce-2,43E-03, Pr-2,72E-04, Nd-8,29E-04, Sm-1,17E-04, Eu-4,73E-06, Gd-8,97E-05, Tb-9,17E-06, Dy-3,81E-05, Ho-5,24E-08, Er-9,49E-06, Yb-2,67E-06, Lu-2,02E-07, Y-2,44E-04. Ниже приведены конкретные варианты составов системы. Слабокислые флюиды: (1) $[0,1\text{г-моль } CaCO_3 + 0,0053\text{г-моль монацита обр.67199}]_{\text{тв.}} + 1\text{мNaCl} + 5\text{м } NaHCO_3 + 1\text{м } Na_2SO_4 + 2\text{м } NaHSO_4 + 0,1\text{м HF} + 0,1\text{м } H_2S + 3,8\text{м HCl} + 0,4(i-0,5)\text{м KOH} + 1\text{кг } H_2O$ (вариант с учетом возможности образования бастнезита и паризита); (2) $[0,1\text{г-моль } CaCO_3 + 0,0053\text{г-моль монацита обр.67199}]_{\text{тв.}} + 1\text{мNaCl} + 5\text{м } NaHCO_3 + 2\text{м } NaHSO_4 + 0,1\text{м HF} + 0,1\text{м } H_2S + 3,8\text{м HCl} + 0,4(i-0,5)\text{м KOH} + 1\text{кг } H_2O$ (вариант без учета возможности образования бастнезита и паризита); слабощелочной флюид (вариант 3 без учета возможности образования бастнезита и паризита): $[0,1\text{г-моль } CaCO_3 + 0,0053\text{г-моль монацита обр.67199}]_{\text{тв.}} + 1\text{мNaCl} + 5\text{м } NaHCO_3 + 2\text{м } Na_2SO_4 + 0,1\text{м HF} + 0,1\text{м } H_2S + 1,5\text{м HCl} + (0,5i)\text{м KOH} + 1\text{кг } H_2O$, где i – шаг расчета (0–500 °C, 2000 бар; 4–100 °C, 125 бар).

На рис. 1, а показано соотношение равновесных твердых фаз в слабокислом варианте системы (1) (в случае учета образования бастнезита и паризита)

в зависимости от параметров охлаждающегося гидротермального флюида. Для сравнения на рис. 1, б то же приведено в варианте системы (2) без участия бастнезита и паризита в слабокислых условиях также в зависимости от параметров охлаждающегося гидротермального флюида. Кроме того, в варианте (1) исходный флюид содержал более высокую концентрацию сульфатной серы: 3м вместо 2м в варианте (2). Это сказалось на более широком поле устойчивости тенардита вплоть до 100 °C и не отразилось на устойчивости ангидрита, элементарной серы и РЗЭ-флюорита. Заметно различаются соотношения остальных РЗЭ-содержащих фаз. Как видно из рис. 1, а, бастнезит оказывается устойчивым во всем исследованном интервале параметров, а паризит только в интервале 300–100 °C, что сопровождается резким уменьшением количества бастнезита. При этом монацит интенсивно расходуется и его остаточное количество при 500–400 °C составляет чуть меньше 0,001 г-моля, постепенно уменьшаясь в области существования паризита. Одновременно монацит замещается ксенотимом и РЗЭ-фторапатитом, причем кривая количества последнего является зеркальным отражением кривой количества монацита. При отсутствии в числе возможных твердых фаз бастнезита и паризита (рис. 1, б) картина соотношения РЗЭ-содержащих равновесных фаз резко меняется. Практически не израсходованным оказывается монацит, т. к. уменьшились количества новообразованных ксенотима и особенно РЗЭ-фторапатита. Фазы макросистемы, как уже отмечалось выше, заметных изменений не претерпели, кроме тенардита, из-за более низкого содержания сульфатной серы в этом варианте он отсутствует при 100 °C.

В связи с тем, что бастнезит и паризит, по сути, являясь твердыми растворами, в нашем случае введены как фазы постоянного состава из-за отсутствия необходимых термодинамических данных для конечных миналов этих минералов, результаты, приведенные на рис. 1, а могут рассматриваться только как предварительные. На рис. 2 показано взаимоотношение равновесных твердых фаз для варианта слабощелочного состава системы (3) без учета возможности образования бастнезита и паризита в качестве устойчивых фаз. Хорошо видно, что в отличие от слабокислых условий состав минералов макросистемы изменился кроме тенардита, по-прежнему устойчивого в интервале 500–200 °C. Ангидрит в слабощелочном варианте системы уступает место кальциту; при 500 и 400 °C становится устойчивой сода, а при 100 °C элементарная сера уступает место нахколиту.

Примерно в два раза уменьшается количество новообразованного РЗЭ-флюорита. Что касается РЗЭ-минералов микросистемы, то по-прежнему остается мало израсходованным монацит, вместо которого во всем исследованном интервале параметров образуется РЗЭ-фторапатит, а в интервале температур 500–300 °C появляется еще и ксено-

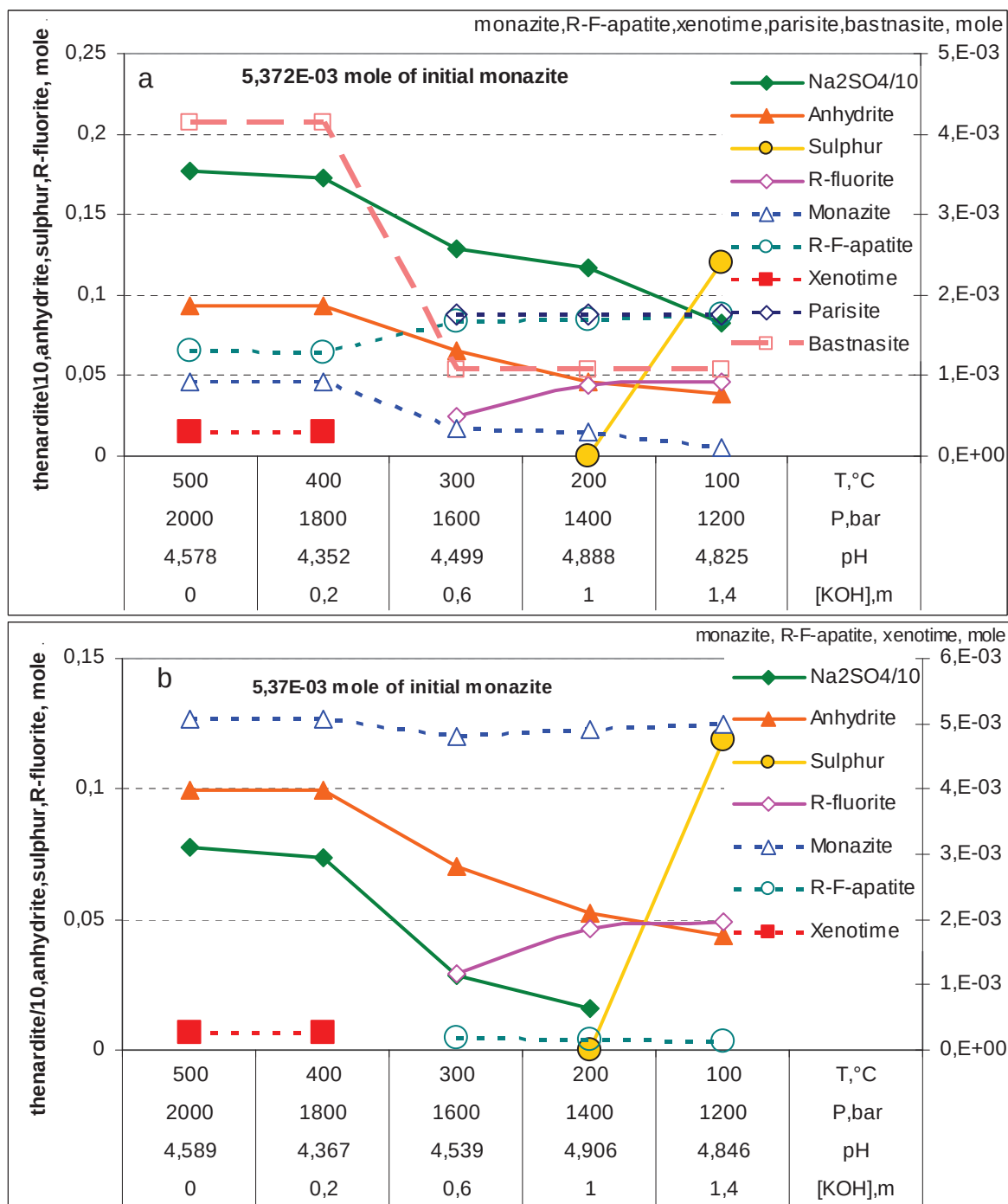


Рис. 1. Соотношение равновесных твердых фаз в вариантах системы: а – (1) с учетом образования бастнезита и паризита; б – (2) в случае исключения возможности образования бастнезита и паризита в слабокислых условиях в зависимости от параметров охлаждающегося гидротермального флюида (см. подписи к шкале абсцисс). Сплошные линии относятся к левой шкале ординат, пунктирные – к правой шкале

Fig. 1. Equilibrium solid phase relationships in the system variants: a – (1) taking into account bastnasite and parisite formation; b – (2) in the case when the possibility of bastnasite and parisite formation under weakly acidic conditions is excluded, depending on the parameters of cooling hydrothermal fluid (see the signatures to the scale of abscissae). Solid lines are related to the left scale of the ordinate, dotted lines – to the right one

тим. При этом количество РЗЭ-фторапатита постепенно возрастает при понижении температуры: от 10^{-5} г-моль при 500 °С до 10^{-4} г-моль при 100 °С; количество ксенотима остается примерно на одном

уровне – $3 \cdot 10^{-4}$ г-моля. Таким образом, из анализа рис. 1, 2 становится очевидным, что появление во включениях в минералах ангидрита и элементарной серы должно свидетельствовать о слабокислом

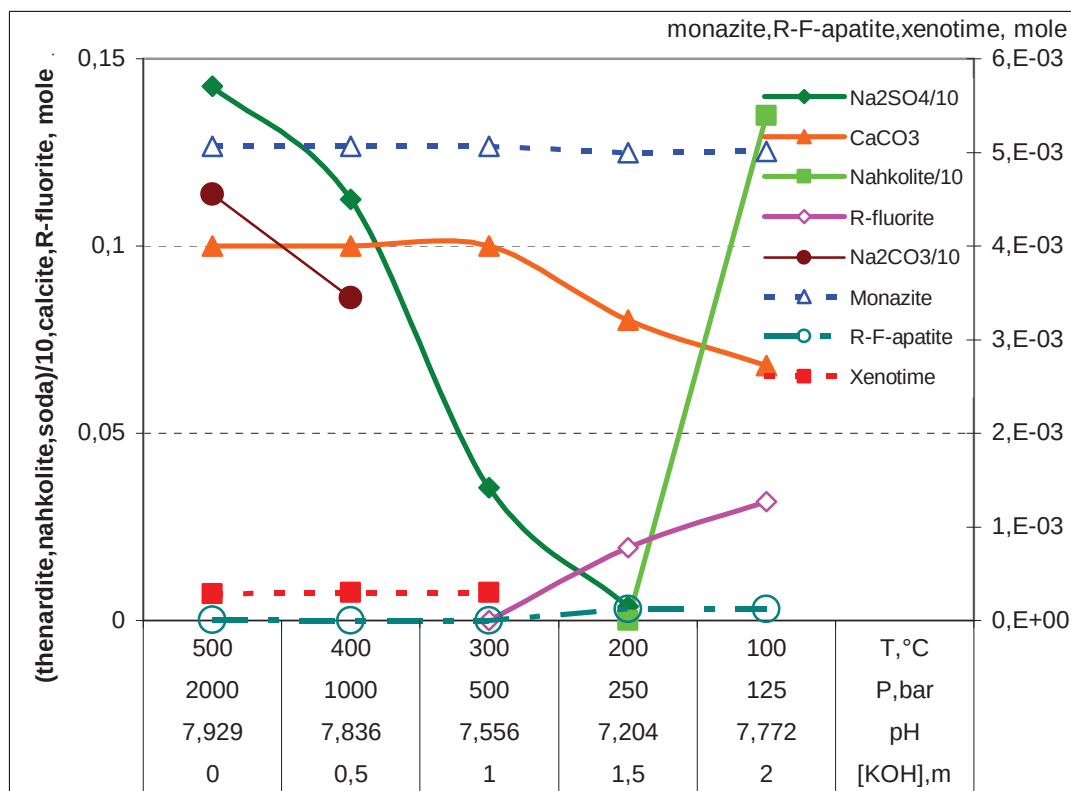


Рис. 2. Соотношение равновесных твердых фаз в варианте системы (3) в случае не учета образования бастнезита и паризита в слабощелочных условиях в зависимости от параметров охлаждающего гидротермального флюида (см. подписи к шкале абсцисс). Сплошные линии относятся к левой шкале ординат, пунктирные – к правой шкале

Fig. 2. Equilibrium solid phase relationships in the system variant (3) excluding bastnasite and parisite formation in the weakly alkaline conditions depending on the parameters of cooling hydrothermal fluid (see the scale of abscissa). Solid lines are related to the left scale of ordinate, dotted lines – to the right one

характере рудообразующего флюида. Наличие же в них кальцита и нахколита говорит о повышенной щелочности рудообразующего флюида.

На рис. 3 представлено распределение лантана – представителя легких РЗЭ (а), и иттербия – представителя тяжелых РЗЭ (б), по формам в растворе в слабощелочных условиях, в зависимости от параметров гидротермальной системы. Для La в интервале температур 500–200 °C ведущим оказывается гидроксокомплекс $\text{La}(\text{OH})_3^0$, к которому в интервале температур 500–300 °C присоединяется второй гидроксокомплекс $\text{La}(\text{OH})_2^+$. При низких параметрах флюида ведущими становятся комплексы LaSO_4^+ , LaF_2^+ и LaCO_3^+ . Далее идут комплексы $\text{LaF}^{++} > \text{LaHCO}_3^{++} > \text{La}(\text{OH})_3^0$ и другие гидроксокомплексы. Для Yb нейтральный гидроксокомплекс $\text{Yb}(\text{OH})_3^0$ является ведущим во всем температурном интервале. В интервале 500–200 °C к нему присоединяется гидроксокомплекс $\text{Yb}(\text{OH})_2^+$, а при 200–100 °C на второе место выходит второй фторокомплекс YbF_2^+ , при 100 °C на третье место выходит карбонатный комплекс YbCO_3^+ . Остальные комплексные формы в слабощелочном флюиде играют подчиненную роль, особенно низкую концентрацию имеет фосфатный комплекс, концентрация которого, как и для La, составляет по-

рядка 10^{-20} м и ниже (не помещается в формате на рис. 3).

В слабощелочных условиях распределение РЗЭ по формам в растворе уже совсем иное: для легких РЗЭ, особенно для лантана, при высоких температурах играют значительную роль первые хлор- и фторокомплексы LaCl^{++} и LaF^{++} соответственно, но с увеличением номера лантаноида и с понижением температуры возрастают концентрации сульфатных комплексов $\text{La}(\text{SO}_4)_2^-$ и LaSO_4^+ . Так что для тяжелых лантаноидов ведущими во всем температурном интервале становятся сульфатные комплексы, хотя при высокой температуре заметную роль играет первый фторокомплекс типа LuF^{++} . Таким образом, наши результаты по распределению лантаноидов по формам в растворе находятся в хорошем соответствии с выводами в работах [12, 14]: усиление роли сульфатных и фторидных комплексов с возрастанием номера лантаноида.

В хорошем согласии с природными данными является установленная в работе способность монацита замещаться РЗЭ-фторапатитом и ксенотимом. В ряде публикаций приводятся яркие примеры замещения монацита каймами РЗЭ-фторапатита [17–19] и обратные взаимоотношения замещения первичного обогащенного лантаноидами фто-

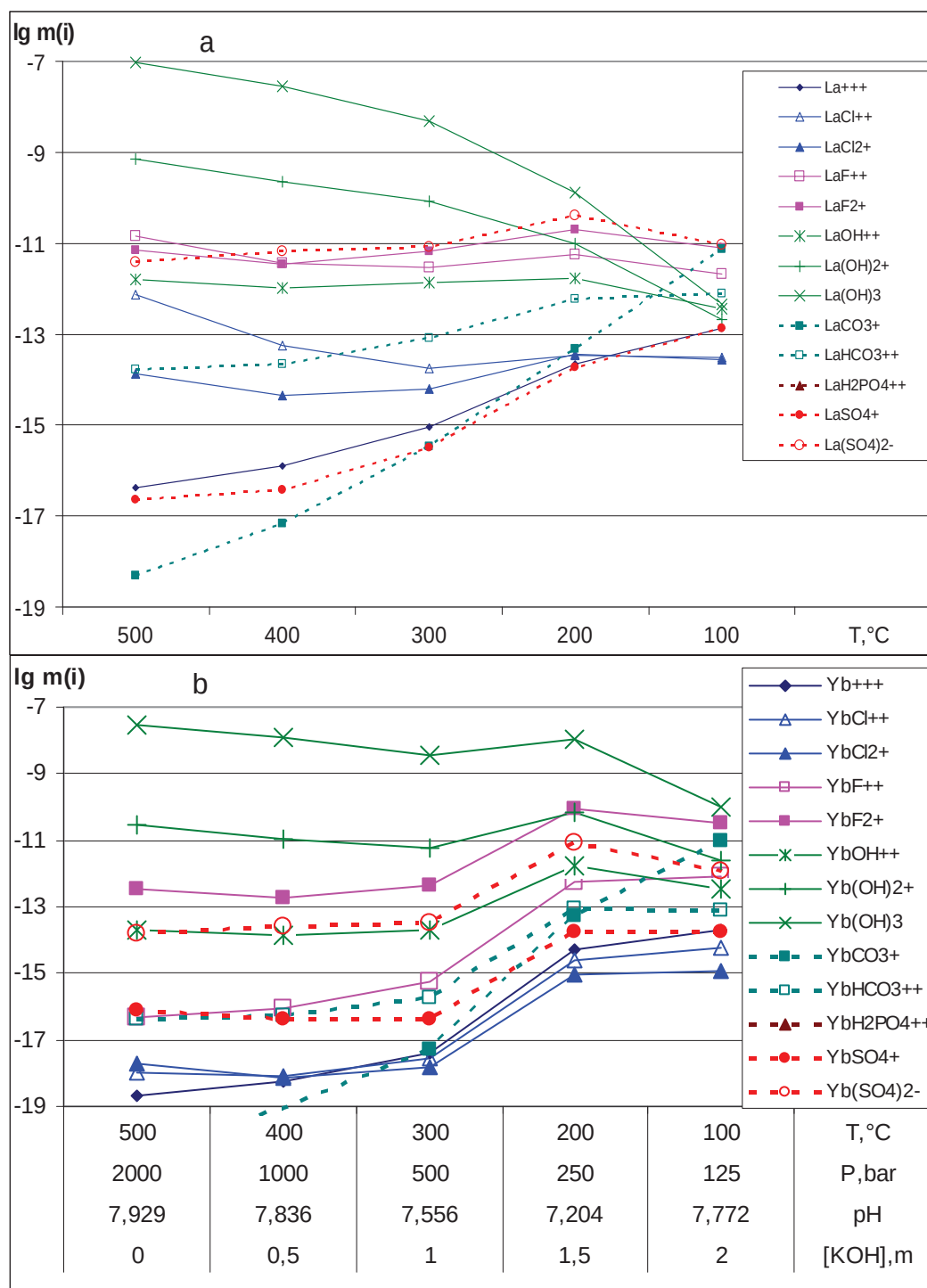


Рис. 3. Соотношение концентраций растворенных форм лантана (а) и иттербия (б) в варианте системы (3) в случае не учета образования бастнезита и паризита в слабощелочных условиях в зависимости от параметров гидротермального флюида

Fig. 3. Relations of the dissolved lanthanum (a) and ytterbium (b) forms in the system variant (3) excluding bastnasite and parisite formation in the weakly alkaline conditions depending on the parameters of hydrothermal fluid

рапатита вторичным монацитом при воздействии гидротермальных флюидов [20]. На рис. 4 показано образование монацита в результате перераспределения РЗЭ и Р в апатите при гидротермально-ме-

тасоматических процессах, которое авторами обнаружено в доломитовых карбонатах Селигдарского апатитового месторождения (Алдан, Ю.Якутия).

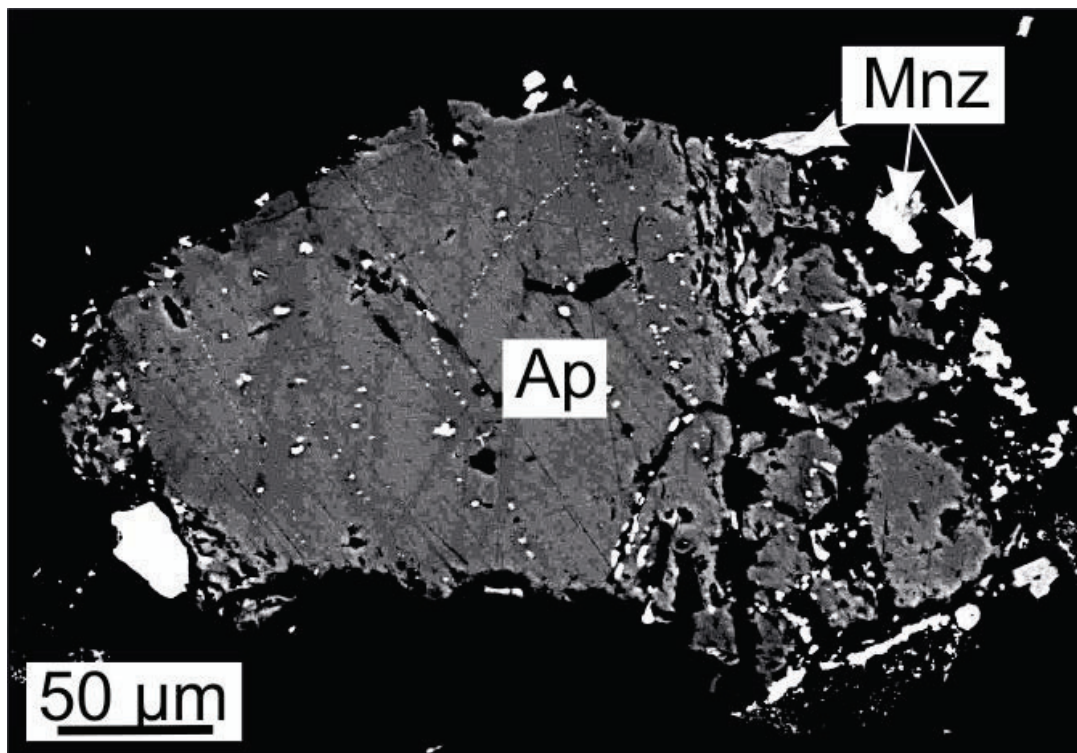


Рис. 4. Формирование зерен монацита по краям и трещинам в кристалле апатита (фото на сканирующем электронном микроскопе). Доломитовые карбонатиты Селигдарского апатитового месторождения (Алдан, Якутия). Ap – апатит; Mnz – монацит

Fig. 4. Formation of monazite grains along the edges and cracks in apatite crystal (photographic image taken with a scanning electron microscope). Dolomite carbonatites of the Seligdar apatite deposit (the Aldan, Yakutia). Ap – apatite; Mnz – monazite

Заключение

Выполнено термодинамическое моделирование взаимодействия ассоциации монацит+кальцит со слабокислыми и слабощелочным охлаждающимися флюидами, содержащими хлорид, бикарбонат, сульфат и бисульфат натрия (в преобладающих концентрациях) в присутствии H_2S , HF , HCl , KOH (в подчиненных количествах) при температурах 500–100 °C и давлениях 2000–125 бар. Показано, что исходные твердые фазы при взаимодействии с флюидом в определенных условиях преобразуются в РЗЭ-флюорит, РЗЭ-фторапатит и ксенотим, при этом в слабокислых условиях во всем интервале параметров образуется ангидрит, при 100 °C добавляется элементарная сера. В слабощелочных условиях сохраняется частично не прореагировавший кальцит и при высоких температурах образуется сода, а при низкой температуре обнаруживается нахколит. В обоих вариантах по кислотности-щелочности благодаря высокой концентрации сульфатной серы оказывается устойчивым тенардит. Таким образом, появление во включениях в мине-

ралах ангидрита и элементарной серы должно свидетельствовать о слабокислом характере рудообразующего флюида, обнаружение в них кальцита и нахколита может свидетельствовать о повышенной щелочности рудообразующего флюида. Рассмотрение распределения лантаноидов по формам во флюиде показывает, что в слабокислых условиях для легких лантаноидов, особенно для лантана, при высоких температурах ведущими являются первые хлоро- и фторокомплексы, но с увеличением номера лантаноида и с понижением температуры возрастают концентрации сульфатных комплексов, поэтому для тяжелых лантаноидов главными во всем температурном интервале становятся сульфатные комплексы. В слабощелочных флюидах, как для легких, так и для тяжелых лантаноидов, ведущими являются гидроксокомплексы. Фосфатные комплексы лантаноидов в их транспорте не играют существенной роли независимо от кислотно-щелочных характеристик флюидов.

Исследование выполнено за счет средств и по теме проекта НИР ИГМ СО РАН № 0330–2016–0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окисленные магматогенные флюиды, их металлоносность и роль в рудообразовании / А.С. Борисенко, А.А. Боровиков, Е.А. Васюкова, Г.Г. Павлова, А.Л. Рагозин, И.Р. Прокопьев, Н.В. Владыкин // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 1. – С. 182–206.
2. Фторидно-сульфатные и хлоридно-сульфатные солевые расплавы карбонатитосодержащего комплекса Мушугай-Худук, Южная Монголия / И.А. Андреева, В.Б. Наумов, В.И. Коваленко, Н.Н. Кононкова // Петрология. – 1998. – Т. 6. – № 3. – С. 307–315.
3. Рокосова Е.Ю., Панина Л.И. Вещественный состав и условия кристаллизации шонкинитов и минет Рябинового массива (Центральный Алдан) // Геология и Геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 6. – С. 797–814.
4. Mineralogy, age and genesis of apatite-dolomite ores at the Seligdar apatite deposit (Central Aldan, Russia) / I.R. Prokopyev, A.G. Doroshkevich, A.V. Ponomarchuk, S.A. Sergeev // Ore Geology Reviews. – 2017. – V. 81. – P. 296–308.
5. Физико-химические условия формирования руд Самолазовского месторождения золота, Центральный Алдан / И.Д. Борисенко, А.А. Боровиков, А.С. Борисенко, И.В. Гасков // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58. – № 12. – С. 1915–1927.
6. Origin of REE-rich ferrocarnatites in southern Siberia (Russia): implications based on melt and fluid inclusions / I.R. Prokopyev, A.S. Borisenko, A.A. Borovikov, G.G. Pavlova // Mineralogy and Petrology. – 2016. – V. 110. – P. 845–859.
7. Термодинамическое моделирование поведения РЗЭ в высококонцентрированных по сульфатной сере окисленных гидротермальных флюидах / Г.П. Широнослова, Г.Р. Колонин, А.А. Боровиков, А.С. Борисенко // ДАН. – 2016. – Т. 469. – № 5. – С. 611–615.
8. Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. – 1999. – № 6. – С. 646–652.
9. Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических процессов, предоставляемые Windows // Геохимия. – 2008. – № 8. – С. 898–903.
10. Shvarov Yu.V., Bastrakov E. HCh: a software package for geochemical equilibrium modeling: User's Guide (AGSO RECORD 1999/y). – Canberra: Australian Geological Survey Organisation, Dept. of Industry, Science and Resources, 1999. – 57 p.
11. Gysi A.P., Williams-Jones A.E., Harlov D. The solubility of xenotime-(Y) and other HREE phosphates (DyPO_4 , ErPO_4 and YbPO_4) in aqueous solutions from 100 to 250 °C and p_{sat} // Chemical Geology. – 2015. – V. 401. – P. 83–95.
12. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations / A. Migdisov, A.E. Williams-Jones, J. Brugger, F.A. Caporuscio // Chemical Geology. – 2016. – V. 439. – P. 13–42.
13. Gysi A.P., Williams-Jones A.E. The thermodynamic properties of bastnasite-(Ce) and parisite-(Ce) // Chemical Geology. – 2015. – V. 21. – P. 87–101.
14. Migdisov Art.A., Williams-Jones A.E., Wagner T. An experimental study of the solubility and speciation of the Rare Earth Elements (III) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300 °C // Geochim. et cosmochim. acta. – 2009. – V. 73. – № 23. – P. 7087–7109.
15. Колонин Г.Р., Широнослова Г.П. Влияние кислотности-щелочности растворов на распределение РЗЭ в процессах рудообразования (термодинамическое моделирование) // ДАН. – 2012. – Т. 443. – № 5. – С. 613–616.
16. Широнослова Г.П., Борисенко А.С., Колонин Г.Р. Термодинамическая оценка условий устойчивости нахколита // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. – М., 2015. – С. 167–170.
17. Alteration and breakdown of xenotime-(Y) and monazite-(Ce) in granitic rocks of the Western Carpathians, Slovakia / I. Broska, C.T. Williams, M. Janak, G. Nagy // Lithos. – 2005. – V. 82. – P. 71–83.
18. Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps / F. Finger, I. Broska, M.P. Roberts, A. Schermaier // American Mineralogist. – 1998. – V. 83. – P. 248–258.
19. Post-collisional carbonatite-hosted rare earth element mineralization in the Hongcheon area, central Gyeonggi massif, Korea: Ion microprobe monazite U-Th-Pb geochronology and Nd-Sr isotope geochemistry / N. Kim, A.C. Cheong, K. Yi, Y.-J. Jeong, S.M. Koh // Ore Geology Reviews. – 2016. – V. 79. – P. 78–87.
20. Harlov D.A., Forster H.J. Fluid-induced nucleation of (Y+REE)-phosphate minerals within apatite: Nature and experiment. P. II. Fluorapatite // American Mineralogist. – 2003. – V. 88. – P. 1209–1229.

Поступила 24.09.2017 г.

Информация об авторах

Широнослова Г.П., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории щелочного магматизма и рудообразования Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук.

Прокопьев И.Р., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории щелочного магматизма и рудообразования Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук, старший преподаватель геолого-геофизического факультета Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

UDC 550.41

REE+Y BEHAVIOR IN FLUORIDE-CHLORIDE-SULPHIDE-SULPHATE-CARBONATE ENVIRONMENT AT HYDROTHERMAL STAGES OF ALKALINE MAGMATIC COMPLEXES ACCORDING TO THERMODYNAMIC MODELING

Galina P. Shironosova¹,
shiron@igm.nsc.ru

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

¹ V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS,
3, Academician Koptug avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

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

The relevance of the work is caused by appearance of thermodynamic data on heavy REE phosphates, bastnesite and parizite, as well as experimental data on stability of lanthanides sulfate complexes and yttrium fluorine complexes in solutions. This circumstance makes it necessary to evaluate the behavior of REE+Y according to the updated thermodynamic database UNITERM under the conditions of oxidized hydrothermal fluids of complicated chloride-sulfate-bicarbonate composition, which is characteristic for alkaline magmatic complexes.

The main aim of the study is to determine the stable associations of minerals of macro- and microsystem, and the composition of equilibrium hydrothermal fluids containing rare earth elements in weakly acidic and weakly alkaline conditions at 500–100 °C at a pressure of 2000–125 bar.

The methods: thermodynamic modeling of monazite and calcite interaction with hydrothermal fluids using the HCh software computer code (developer Yu.V. Shvarov). Minimization of Gibbs free energy of the system (Gibbs program) together with UNITERM thermodynamic database were used to determine the equilibrium state in the program algorithm.

The results. It is shown that the initial monazite and calcite solid phases alter to REE-fluorite, REE-fluorapatite and xenotime under the action of hydrothermal fluid and in the weakly acid conditions anhydrite and at 100 °C native sulfur are formed. In weakly alkaline conditions there is partially non-reacted calcite, and at high temperatures soda (500 and 400 °C) is formed, while at 100 °C nahcolite is detected. Owing to high sulfate sulfur concentration the nardite appears to be stable in both versions with respect to acidity-alkalinity. REE distribution in the fluid is discussed.

Key words:

REE, monazite, xenotime, REE-fluorapatite, REE-fluorite, thenardite, nahcolite, sulfur, oxidized fluid, thermodynamic modeling

The research was performed on account and on the subject of the R&D IGM SB RAS no. 0330–2016–0002.

REFERENCES

1. Borisenko A.S., Borovikov A.A., Vasyukova E.A., Pavlova G.G., Ragozin A.L., Prokopyev I.R., Vladykin N.V. Oxidized magmatogenic fluids: metal-bearing capacity and role in ore formation. *Russ. Geol. And Geophys.*, 2011, vol. 52, pp. 144–164.
2. Andreeva I.A., Kovalenko V.I., Naumov V.B., Kononkova N.N. Fluoride-sulfate and chloride-sulfate salt melts of the carbonatite-bearing complex Mushugai-Khuduk, southern Mongolia. *Petrology*, 1998, vol. 6 (3), pp. 284–292.
3. Rokosova E.Yu., Panina L.I. Shonkinites and minettes of the Ryabinovyi massif (Central Aldan): composition and crystallization condition. *Russ. Geol. And Geophys.*, 2013, vol. 54 (6), pp. 797–814.
4. Prokopyev I.R., Doroshkevich A.G., Ponomarchuk A.V., Sergeev S.A. Mineralogy, age and genesis of apatite-dolomite ores at the Seligdar apatite deposit (Central Aldan, Russia). *Ore Geology Reviews*, 2017, vol. 81, pp. 296–308.
5. Borisenko I.D., Borovikov A.A., Borisenko A.S., Gaskov I.V. Physicochemical conditions for the formation of ores of the Samolazovsky gold deposit, Central Aldan. *Russ. Geol. and Geophys.*, 2017, vol. 58, no. 12, pp. 1915–1927.
6. Prokopyev I.R., Borisenko A.S., Borovikov A.A., Pavlova G.G. Origin of REE-rich ferrocarnatites in southern Siberia (Russia): implications based on melt and fluid inclusions. *Mineralogy and Petrology*, 2016, vol. 110, pp. 845–859.
7. Shironosova G.P., Kolonin G.R., Borovikov A.A., Borisenko A.S. Thermodynamic Modeling of REE Behavior in Oxidized Hydrothermal Fluids of High Sulfate Sulfur Concentrations. *Doklady Earth Sciences*, 2016, vol. 469, P. 2, pp. 855–859.
8. Shvarov Yu.V. Algorithmization of the numeric equilibrium modeling geochemical processes, *Geochemistry International*, 1999, vol. 37, no. 6, pp. 571–576.
9. Shvarov Yu.V. HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by windows. *Geochemistry International*, 2008, vol. 46, no. 8, pp. 834–839.
10. Shvarov Yu.V., Bastrakov E. *HCh: a Software Package for Geochemical Equilibrium Modeling: User's Guide (AGSO RECORD, 1999)*. Dept. Industry, Australian Geol. Surv. Org., Sci. Resour. Canberra, 1999. 57 p.
11. Gysi A.P., Williams-Jones A.E., Harlov D. The solubility of xenotime-(Y) and other HREE phosphates (DyPO₄, ErPO₄ and YbPO₄) in aqueous solutions from 100 to 250 °C and p_{sat}. *Chemical Geology*, 2015, vol. 401, pp. 83–95.
12. Migdisov A., Williams-Jones A.E., Brugger J., Caporuscio F.A. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations. *Chemical Geology*, 2016, vol. 439, pp. 13–42.
13. Gysi A.P., Williams-Jones A.E. The thermodynamic properties of bastnasite-(Ce) and parisite-(Ce). *Chemical Geology*, 2015, vol. 21, pp. 87–101.

14. Migdisov Art.A., Williams-Jones A.E., Wagner T. An experimental study of the solubility and speciation of the Rare Earth Elements (III) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300 °C. *Geochim. et cosmochim. acta.*, 2009, vol. 73, no. 23, pp. 7087–7109.
15. Kolonin G.R., Shironosova G.P. Influence of acidity-alkalinity of solutions on REE distribution during ore formation: Thermodynamic modeling. *Doklady Earth Sciences*, 2012, vol. 443, P. 2, pp. 502–505.
16. Shironosova G.P., Borisenko A.S., Kolonin G.R. Termodinamicheskaya otsenka usloviy ustoichivosty nahkolita [Thermodynamic estimation of nahcolite stability conditions]. *Trudy Vserossiyskogo ezhegodnogo seminar po experimentalnoy mineralogii, petrologii i geokhimii* [Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry]. Moscow, 2015. pp. 167–170.
17. Broska I., Williams C.T., Janak M., Nagy G. Alteration and breakdown of xenotime-(Y) and monazite-(Ce) in granitic rocks of the Western Carpathians, Slovakia. *Lithos*, 2005, vol. 82, pp. 71–83.
18. Finger F., Broska I., Roberts M.P., Schermaier A. Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps. *American Mineralogist*, 1998, vol. 83, pp. 248–258.
19. Kim N., Cheong A.C., Yi K., Jeong Y.-J., Koh S.M. Post-collisional carbonatite-hosted rare earth element mineralization in the Hongcheon area, central Gyeonggi massif, Korea: Ion microprobe monazite U-Th-Pb geochronology and Nd-Sr isotope geochemistry. *Ore Geology Reviews*, 2016, vol. 79, pp. 78–87.
20. Harlov, D.A., Forster, H.J. Fluid-induced nucleation of (Y+REE)-phosphate minerals within apatite: Nature and experiment. P. II. Fluorapatite. *American Mineralogist*, 2003, vol. 88, pp. 1209–1229.

Received: 24 September 2017.

Information about the authors

Galina P. Shironosova, Cand. Sc., senior researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

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

УДК 550.834

ФАЗОЧАСТОТНАЯ ДЕКОНВОЛЮЦИЯ СЕЙСМИЧЕСКИХ ВОЛН

Кочегуров Александр Иванович¹,
kaicc@tpu.ru

Кочегурова Елена Алексеевна¹,
kocheg@tpu.ru

Ильясова Ильмира Эльмировна¹,
iei1@tpu.ru

Виктор Герингер²,
geringer@dhbw-ravensburg.de

Конрад Рейф²,
reif@dhbw-ravensburg.de

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

² Баден-Вюртембергский объединенный государственный университет,
DNBW-Равенсбург, Фридрихсхафен, Германия.

Актуальность работы. В настоящее время методы деконволюции широко применяются при обработке данных во многих прикладных областях, таких как радио- и гидролокация, навигация, гидроакустика, геофизика и т. д. Особое место эти методы занимают в сейсморазведке при поиске нефтяных и газовых месторождений в тонкослоистых геологических средах. В таких средах отраженные от границ раздела волны интерферируют между собой и проследить границы раздела геологических сред становится крайне затруднительно. Ситуация ещё более усложняется из-за наложения нерегулярных помех, присутствующих на всех сейсмических записях. Поэтому для прослеживания границ в тонкослоистых средах предложено немало алгоритмов сжатия сигналов, которые основаны, как правило, на методах деконволюции. Однако в рамках традиционных методов деконволюции оценивание фазовых спектров не производится, их считают либо минимально фазовыми, либо нуль-фазовыми. Между тем именно в фазу сейсмических сигналов, а точнее в сложный закон изменения их фазовых спектров, заложена важная информация о местоположении отражающих границ, и, следовательно, разрешающая способность сигнала определяется, в первую очередь, сложностью его фазовой характеристики. Поэтому разработка и исследование эффективности алгоритма фазочастотной деконволюции имеет важное значение для практики обработки и интерпретации сейсмических материалов.

Цель исследования: на основе предложенного ранее метода фазочастотного прослеживания сейсмических волн разработать алгоритм фазочастотной деконволюции; исследовать эффективность данного алгоритма на моделях геологических сред и опробовать его применение для обработки и интерпретации материалов общей глубинной точки, полученных на ряде нефтяных месторождений Томской области.

Методы исследования: цифровая обработка пространственно-временных сигналов и полей, методы дискретного преобразования Фурье, математическое моделирование и вычислительный эксперимент.

Результаты. Разработан алгоритм деконволюции на основе метода фазочастотного прослеживания сейсмических сигналов, отличающийся от известных алгоритмов наличием процедуры оценивания мгновенных фазовых спектров. Показаны характерные особенности фазовых спектров, положенные в основу данного алгоритма. Проведены исследования алгоритма на моделях волнового сейсмического поля, а также опытная обработка и интерпретация реальных данных. Полученные результаты подтвердили перспективность применения фазочастотной деконволюции для анализа тонкослоистых геологических сред.

Ключевые слова:

Деконволюция сжатия, методы фазочастотного прослеживания сейсмических сигналов, модели геологических сред, минимально-фазовые сигналы.

Введение

При обработке и интерпретации данных сейсмических наблюдений, получаемых при поиске месторождений нефти и газа, значительное развитие в последнее время получили методы деконволюции, направленные на получение геологических разрезов с высокой разрешающей способностью [1–5]. В общем случае деконволюция представляет собой процесс, который улучшает временную разрешающую способность сейсмических данных, сжимая основной сейсмический импульс, и является одной из важнейших процедур обработ-

ки данных сейсморазведки. Качество выполнения этой процедуры непосредственно влияет как на надежность выделения и корреляцию отраженных волн, так и на достоверность последующих глубинных построений. Как правило, деконволюция применяется перед суммированием; тем не менее, она применяется и к суммированным данным. С математической точки зрения деконволюция является операцией, основанной на обратной свертке сигналов [6], при этом для синтеза передаточной функции обратного фильтра необходимо иметь полную информацию о комплексном спектре сигнала [6].

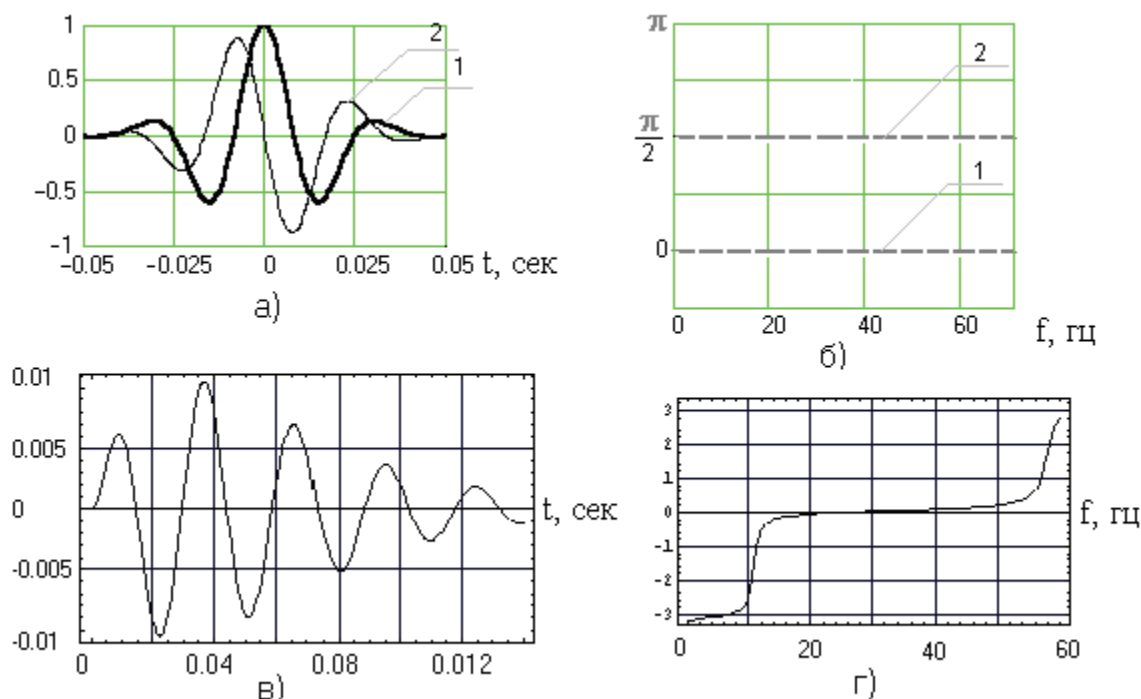


Рис. 1. Пояснение эффекта стационарности фазового спектра отраженных волн: а) импульсы с колокольной огибающей; б) импульс Берлаге; в) фазовые спектры импульса с колокольной огибающей; г) фазовый спектр импульса Берлаге

Fig. 1. Explanation of the steady effect of a phase spectrum of the reflected waves: а) impulses with bell bending around; б) Berlage impulse; в) phase spectrum of the impulse with bell bending around; г) phase spectrum of Berlage impulse

Однако в большинстве известных алгоритмов деконволюции (импульсная, предсказывающая, поверхностно-согласованная, слепая) используют только информацию об энергетических спектрах сигналов, а фазочастотные характеристики отраженных волн считают либо минимально фазовыми, либо нуль-фазовыми [7–11]. Есть только несколько работ, в которых авторы предлагают в алгоритмах деконволюции использовать фазовые соотношения как числовые константы, значения которых были получены ранее в результате многочисленных экспериментов и не привязаны к конкретным обрабатываемым данным, например, такой подход рассматривается в [12]. Поэтому применение методов деконволюции в ряде практически важных случаев не позволяет получать надежные оценки временного положения отражающих границ, тем более что геологическая среда обладает дисперсионностью, а, следовательно, форма сигнала в точках приема изменяется. В таких условиях основным информативным параметром временного положения отражающих границ становится фаза сигнала, а именно выделенная область стационарной фазы, которая и обеспечивает формирование сигнала на сейсмической записи. Поэтому разработка методов деконволюции, использующих наряду с амплитудными спектрами и фазовые спектры сейсмических сигналов, имеет весьма актуальное значение.

Предпосылки использования фазовых спектров в задачах деконволюции

При вычислении фазовых спектров сейсмических колебаний большое значение имеет выбор на сейсмической записи начала отсчета времени и величины временного интервала (размера окна анализа), внутри которого выполняется дискретное преобразование Фурье. Зависимость фазовых спектров сигналов от начала отсчета проявляется в известной теореме о временном сдвиге, согласно которой при сдвиге сигнала на величину t_0 его амплитудный спектр не изменяется, а фазовый спектр получает линейную добавку $\varphi_0 = \omega t_0$ [13]. Обычно фазовые спектры отражений имеют вид монотонных кривых без выраженных особенностей формы [14, 15], что затрудняет выделение каких-либо закономерностей в их свойствах. Проведенные нами исследования показали, что при совмещении начала отсчета с центром окна анализа фазовые спектры наиболее часто используемых аналитических моделей сейсмоимпульсов в определенной полосе частот принимают постоянное, не зависящее от частоты значение [16]. В качестве примера на рис. 1 приведены импульсы с колокольной огибающей (импульс Пузырева) и импульс Берлаге, а также их фазовые спектры, найденные в окне анализа, составляющем 2,5 видимых периода импульсов, и совмещении начала отсчета с центром окна. Из рисунка видно, что в полосе частот, где сосредоточена

основная энергия сигналов, их фазовые спектры практически не зависят от частоты и принимают постоянное значение.

Эта важная особенность фазовых спектров сейсмоимпульсов и была названа свойством их «стационарности». При ограниченной длительности сейсмоимпульсов область стационарной фазы определяется полосой частот [17]:

$$\left[\max \left\{ 0, f_0 - \frac{1}{T} \right\}, f_0 + \frac{1}{T} \right],$$

где f_0 – преобладающая частота в спектре импульса, а T – длительность окна анализа.

Физическое обоснование эффекта стационарности фазового спектра сейсмоимпульсов вытекает из известного локационного принципа передачи сигналов через линейные среды. В соответствии с этим принципом, перенос энергии сигналом возможен лишь при условии синфазности его гармонических составляющих в основном диапазоне частот [18]. Наиболее полно этот принцип выполняется для идеально упругих сред. Для сред с поглощением наблюдается отклонение от «идеальной» стационарности. Тем не менее, как показали исследования спектров однократно отраженных сейсмических волн в различных районах Западной Сибири, и для них удается выделить стационарную составляющую ФЧХ. Стационарные участки выделяются и для интерференционных колебаний, обычно регистрируемых при отражении волн в тонкослоистых средах.

Выделенные особенности поведения фазовых спектров сейсмических сигналов, как будет показано далее, могут быть эффективно использованы для построения частотных характеристик обратного фильтра. Рассмотрим кратко процесс деконволюции.

Деконволюция сейсмических сигналов

С математической точки зрения деконволюция является операцией, основанной на обратной свертке сигналов [6]:

$$S(f) = \frac{X(f)}{H(f)} = X(f)H^{-1}(f) \Leftrightarrow x(t) \otimes h^{-1}(t) = s(t),$$

где индексом «-1» обозначена передаточная функция оператора обратного фильтра. Теперь рассмотрим деконволюцию сжатия (импульсную деконволюцию) применительно к сейсмической трассе.

Пусть сейсмическая трасса имеет вид [6]:

$$x(t) = s(t) \otimes e(t) + n(t),$$

где $x(t)$ – зарегистрированная сейсмотрасса; $s(t)$ – основной сейсмический импульс; $e(t)$ – импульсный отклик разреза; $n(t)$ – случайная помеха; $\otimes$ – круговая свертка.

Задачей импульсной деконволюции является восстановление последовательности коэффициентов отражения (или импульсного отклика $e(t)$) по зарегистрированной сейсмотрассе $x(t)$. Тогда, при

отсутствии помех, оператор фильтра $h(t)$ может быть найден из соотношения

$$e(t) = h(t) \otimes x(t) \text{ или } x(t) = s(t) \otimes h(t) \otimes x(t).$$

При удалении $x(t)$ из обеих частей уравнения получаем следующее:

$$\delta(t) = s(t) \otimes h(t), \quad (1)$$

где $\delta(t)$ представляет дельта-функцию Кронекера.

Выполним дискретное преобразование Фурье (ДПФ) от левой и правой части уравнения (1) и получим

$$\Delta(f) = S(f)H(f).$$

Тогда частотная характеристика фильтра будет иметь вид

$$H(f) = \frac{\Delta(f)}{S(f)}, \quad (2)$$

где $S(f)$ – комплексный спектр сейсмического импульса.

Таким образом, фильтр с данной частотной характеристикой преобразует сейсмический импульс в единичный импульс при $t=0$, а сейсмотрассу – в последовательность единичных импульсов, которая и определяет импульсный отклик разреза. Идеальные обратные фильтры рассчитываются в предположении, что исходной формой сигнала был импульс бесконечно малой длительности (дельта-импульс), а помехи на сейсмограмме отсутствуют. На реальных сейсмограммах подобный фильтр реализовать сложно из-за его неустойчивости даже к низкому уровню случайного шума. Наибольшей устойчивостью к уровню помех при неизвестной форме полезного сигнала обладает минимально-фазовая деконволюция. Ее оператор рассчитывается через автокорреляционную функцию сейсмотрассы в интервале преобладания полезных волн. Неустойчивость обратной фильтрации уменьшается введением параметра регуляризации, однако с его ростом падает и эффект сжатия импульсов. Степень сжатия импульсов деконволюцией зависит от значения сигнал/помеха на сейсмограмме до обработки и степени соответствия форме импульсов минимально-фазовой модели. В том случае, когда ФЧХ сигнала отлична от ФЧХ минимально-фазового сигнала, минимально-фазовая деконволюция не обеспечивает требуемого разрешения на импульсной сейсмотрассе, что приводит к необходимости коррекции фазовых спектров, что выполнить весьма непросто. В то же время, как было показано выше, при определенном выборе начала отсчета и длительности окна анализа, фазовые спектры сейсмических сигналов обладают свойством стационарности, что позволяет построить алгоритмы деконволюции, не требующие коррекции фазовых спектров. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим предложенный нами ранее метод фазочастотного прослеживания сейсмических волн, на основе которого выполняется фазочастотная деконволюция.

Алгоритм фазочастотной деконволюции сейсмических сигналов

Использование априорной информации о стационарности фазовых спектров отраженных волн и их свойствах, определяемых теоремой о временном сдвиге, позволило синтезировать фазочастотные методы прослеживания волн [19], для понимания сути которых остановимся кратко на задачах прослеживания.

Прослеживание сейсмических волн и границ занимает одно из ведущих положений при решении задач структурной сейсморазведки. Основными неизвестными параметрами при прослеживании волн являются моменты их прихода. На основе результатов прослеживания выходных данных осуществляется построение структурных карт и палеопостроения. На практике довольно часто необходимо решать задачи прослеживания волн в условиях их интенсивной интерференции. Такая ситуация наиболее характерна при исследованиях тонкослоистых сред. При этом, как правило, приходится осуществлять прослеживание волн в условиях, когда форма сигналов неизвестна. В этой связи реализуемые алгоритмы прослеживания сейсмических волн должны обладать повышенной разрешающей способностью и позволять надежно осуществлять оценку их кинематических параметров в условиях неполной априорной информации о свойствах выделяемых сигналов. Из приведенных задач следует, что деконволюция сейсмических сигналов является одним из важнейших инструментов для успешного прослеживания волн. Поэтому рассмотрим методы фазочастотного прослеживания волн с позиции решения ими задачи деконволюции.

В общем случае основная идея методов фазочастотного прослеживания состоит в вычислении мгновенных фазовых спектров участков сейсмотрассы в скользящем вдоль трассы окне анализа и формировании на их основе функции правдоподобия (критерий оценки временного положения сигналов) следующего вида [19]:

$$L(t) = \sum_{k=1}^m w(\omega_k) \cos[\varphi(\omega_k, t)], \quad (3)$$

где $w(\omega_k)$ – задаваемая искусственно частотная весовая функция; $\varphi(\omega_k, t)$ – мгновенный фазовый спектр участка трассы, вычисляемый в скользящем окне анализа.

В зависимости от вида $w(\omega_k)$ в (3) можно выделить алгоритмы с равновесной обработкой ($w(\omega_k)$ принимается равной единице во всей полосе частот) и алгоритмы с неравновесной обработкой. Для алгоритма с неравновесной обработкой $w(\omega_k)$ может быть задана с помощью треугольной, синусоидальной или иной функции. Ниже приведен пример треугольной функции $w(\omega_k)$, которая использовалась при дальнейших расчетах:

$$w(\omega) = \frac{4}{3\omega_c} \begin{cases} 0, & \omega \leq \omega_n; \\ \frac{2}{\omega_c} (\omega - \omega_n), & \omega_n < \omega \leq \omega_c; \\ -\frac{1}{\omega_c} (\omega - \omega_b), & \omega_c < \omega \leq \omega_b, \end{cases}$$

где ω_b и ω_n – соответственно верхние и нижние частоты, определяющие $w(\omega)$; ω_c – частота максимума $w(\omega)$. При этом $\omega_c = 2\omega_n$; $\omega_b = 2\omega_c$.

Обратимся теперь к алгоритму фазочастотного прослеживания с равновесной обработкой:

$$L(t) = \sum_{k=1}^m \cos[\varphi(\omega_k, t)], \quad (4)$$

и проведем анализ его функции правдоподобия.

Из выражения (4) следует, что функция правдоподобия является обратным дискретным преобразованием Фурье от результата фильтрации исходного процесса цифровым фильтром с частотной характеристикой вида [19]:

$$H(\omega_k) = \frac{1}{|X(\omega_k)|}, \quad k = \overline{1, m}, \quad (5)$$

где $|X(\omega_k)|$ – амплитудно-частотная характеристика сейсмотрассы.

Сравнивая выражения (5) и (2) нетрудно показать определенную аналогию между процедурой оценки временного положения сигналов в алгоритме фазочастотного прослеживания и обратной фильтрацией. Действительно, рассмотрим действие фильтра с частотной характеристикой (5). Прежде всего, отметим, что данный фильтр, как и обратный фильтр с частотной характеристикой (2), нормирует к единице амплитудный спектр исследуемого колебания во всей полосе частот. Отличия заключаются в том, что при фазочастотном прослеживании фазовые спектры сейсмических сигналов корректируются автоматически (приводятся к стационарным) путем выполнения дискретного преобразования Фурье в скользящем окне анализа с началом отсчетов, привязанному к центру окна. Таким образом, фазочастотное прослеживание с равновесной обработкой можно рассматривать как фазочастотную деконволюцию. При этом известно [20], что выравнивание амплитудно-частотной характеристики при линейной фазочастотной характеристике приводит к сжатию сигнала, а следовательно, появляется реальная возможность увеличить разрешение сигналов на записи. Кроме того, при реализации фазочастотного прослеживания с неравновесной обработкой (3) с помощью задания весовых коэффициентов $w(\omega_k)$ можно управлять частотной характеристикой обратного фильтра:

$$H(\omega_k) = \frac{w(\omega_k)}{|X(\omega_k)|}, \quad k = \overline{1, m},$$

что позволит дополнительно увеличить разрешение импульсной сейсмотрассы.

Теперь, чтобы убедиться в эффективности предлагаемого алгоритма, приведем результаты вычислительного эксперимента и обработки реальных данных.

Результаты экспериментов

Исследование предложенного алгоритма фазочастотной деконволюции проводилось на модели волнового сейсмического поля с помощью вычислительного эксперимента. При этом рассматривалась модель сейсмограммы, на которой каждая сейсмотрасса формировалась из четырнадцати им-

пульсов с колокольной огибающей, сдвинутых по временной оси на интервал времени, пропорциональный положению 14 горизонтов отражения. На рис. 2 в качестве примера приведена исходная модель волнового поля (рис. 2, а) и результат фазочастотной деконволюции с неравновесной обработкой (рис. 2, б).

Из сравнения рис. 2, а и б видно, что фазочастотная деконволюция позволила выделить все 14 горизонтов отражения, в то время как на исходной модели выделялось не более 10. При этом, что очень важно, местоположение положительных экстремумов после деконволюции (рис. 2, б) точно соответствует местоположению заданных в модели

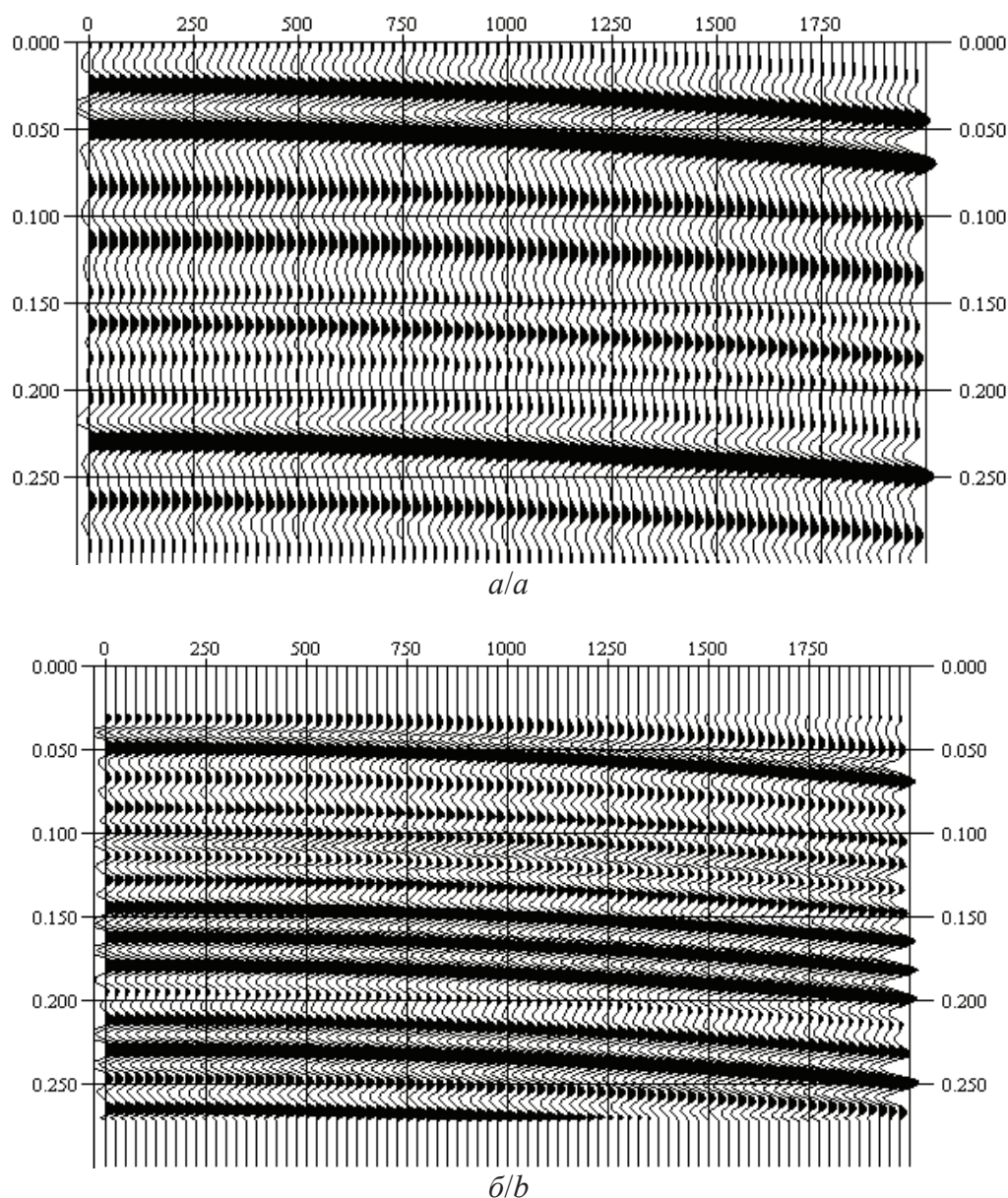


Рис. 2. Модель волнового поля до и после фазочастотной деконволюции: а) исходная модель волнового поля; б) модель после фазочастотной деконволюции

Fig. 2. Model of wave field before and after phase-frequency deconvolution: а) initial model of the wave field; б) model after phase-frequency deconvolution

волн. Оценка схожести выделенных контуров горизонтов отражения методом фазочастотной деконволюции с контурами на исходном разрезе производилась на основе обобщенного критерия качества, рассмотренного в [21] и показала достаточно хорошее совпадение.

Для количественной оценки разрешающей способности фазочастотной деконволюции оценивалась следующая относительная величина:

$$h = \frac{\Delta\lambda}{\lambda},$$

где $\lambda = V/f_0$ – длина волны импульса; $\Delta\lambda = \Delta T \cdot V$ – расстояние между интерферируемыми импульсами, м; V – скорость распространения импульса, м/с; f_0 – основная частота импульса, Гц.

Многочисленные эксперименты на моделях волнового поля показали, что предельная разре-

шающая способность предложенной деконволюции составляет порядка четверти длины волны, что является достаточно хорошим результатом. Такое разрешение позволяет на практике получать надежные оценки временного положения сейсмических сигналов при исследовании тонкослоистых геологических сред. Для иллюстрации данного утверждения в следующем разделе работы приведены результаты обработки и интерпретации реальных данных.

Обработка и интерпретация реальных данных

Разработанный алгоритм фазочастотной деконволюции прошел апробацию на сейсмических материалах общей глубинной точки (ОГТ), полученных на ряде нефтяных и газовых месторождений Томской области. В качестве наиболее показательного примера может служить результат фазоча-

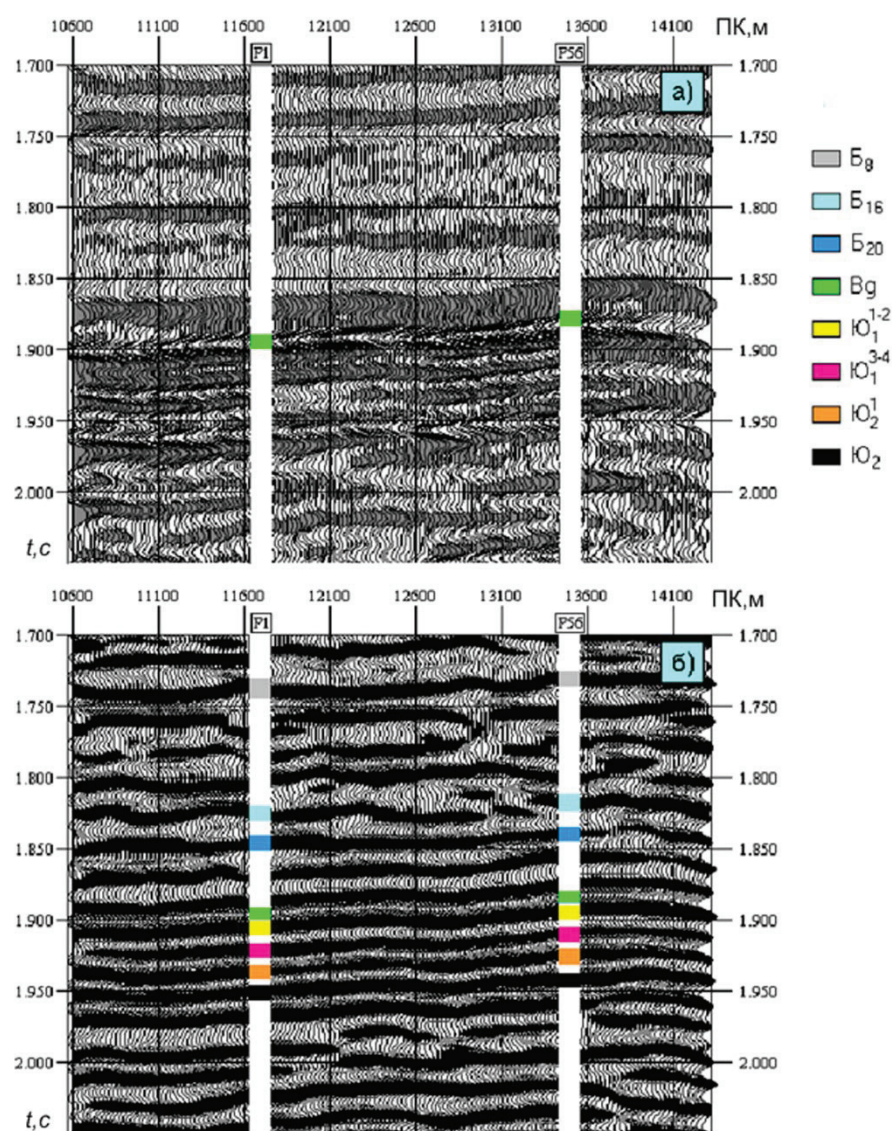


Рис. 3. Фрагменты временных разрезов: а) исходный разрез ОГТ; б) разрез ОГТ после фазочастотной деконволюции

Fig. 3. Fragments of temporary sections: a) general deep point section; б) general deep point section after a phase-frequency deconvolution

стотной деконволюции, полученный для одного из профилей Мыльджинского газоконденсатного месторождения Томской области. На рис. 3 показаны фрагменты исходного разреза ОГТ и результата фазочастотной деконволюции с неравновесной обработкой.

Для анализа полученных результатов необходимо привязать выделенные годографы к основным отражающим горизонтам. С этой целью на рис. 3 отмечены положения меловых (B_8-B_{20}) и верхнеюрских ($Ю_1^{1-2}-Ю_2$) пластов, а также отмечена подошва Баженовской свиты Bg. Как видно из рис. 3, б, после деконволюции удается выделить все основные отражающие горизонты нижнего мела и верхней юры, при этом хорошо прослеживаются даже самые слабые по интенсивности отражения, которые на исходном разрезе (рис. 3, а) вообще не видны. Также следует отметить, что временное положение выделенных горизонтов точно совпадает со стратиграфической привязкой пластов, выполненной по результатам геофизического исследования скважин, пробуренных на данной площади. Таким образом, приведенный пример обработки реальных материалов подтверждает перспективность применения метода фазочастотной деконволюции для массовой обработки сейсмиче-

ских материалов, в том числе полученных для тонкослоистых геологических сред.

Заключение

Проведенные в работе исследования показали, что предложенные ранее методы фазочастотного прослеживания сейсмических волн могут быть успешно использованы для решения задач импульсной деконволюции. При этом учет особенностей фазовых спектров сейсмических сигналов (наличие области стационарности) в алгоритме фазочастотной деконволюции позволил исключить необходимость коррекции фазовых спектров реальных сейсмических сигналов и обеспечить разрешение импульсов в зоне интерференции до четверти длины волны. Результаты вычислительных экспериментов на моделях волновых полей и обработка реальных данных убеждают в целесообразности включения алгоритма фазочастотной деконволюции в программно-алгоритмические комплексы, используемые в настоящее время для обработки и интерпретации сейсмических данных, получаемых при поиске нефтяных и газовых месторождений.

Исследования выполнены при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГЗ НАУ-КА № 2.3649.2017/ПЧ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohamed Mhmod, Feng Xuan, Xu Cong. Parameters effects on spiking deconvolution of land seismic data // *Global Geology*. – 2015. – V. 18 (4). – P. 226–231.
2. Романов В.В. Возможности повышения разрешенности сейсмограмм метода преломленных волн (МПВ) // *Технологии сейсморазведки*. – 2013. – № 4. – С. 67–73.
3. Станкевич Л.С. Обработка сейсмических разрезов методом динамического сжатия // *Геофизика, геофизическое приборостроение*. – 2015. – № 1 (21). – С. 78–85.
4. Митрофанов Г.М. Гомоморфная фильтрация и слепая деконволюция // *Технологии сейсморазведки*. – 2015. – № 1. – С. 46–56.
5. Egbai J.C., Atakpo E., Aigbogun C.O. Predictive deconvolution in seismic data processing in Atala prospect of rivers State, Nigeria // *Advances in Applied Science Research*. – 2012. – V. 3 (1). – P. 520–529.
6. Сильвия М.Т., Робинсон Э.А. Обратная фильтрация геофизических временных рядов при разведке на нефть и газ. – М.: Недра, 1983. – 382 с.
7. Lindberg D.V., More H. Blind Categorical Deconvolution in Two-Level Hidden Markov Models // *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. – 2014. – V. 52. – P. 7435–7447.
8. Idan Ram, Israel Cohen. Multichannel Deconvolution of Seismic Signals Using Statistical MCMC Methods // *IEEE Transactions on signal processing*. – 2010. – V. 58. – № 5. – P. 2757–2770.
9. Deconvolution of Seismic Signals in Time and Frequency Domain / Kedarnath Senapati, Aurobinda Routray, Santosh Dhubia, William Kumar Mohanty // *International Journal of Signal Processing, Image Processing and Pattern Recognition processing and Pattern Recognition*. – 2011. – V. 4. – № 1. – P. 29–47.
10. Optimal Seismic Deconvolution: Distributed Algorithms / K.N. Plataniotis, S.K. Katsikas, D.G. Lainiotis, A.N. Venetsanopoulos // *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. – 1998. – V. 36. – P. 779–792.
11. Veeken P.C.H., Da Silva M. Seismic inversion methods and some of their constraints // *First break*. – 2004. – V. 22. – P. 47–70.
12. Kazemi N., Bongajum E., Sacchi M. Surface-Consistent Sparse Multichannel Blind Deconvolution of Seismic Signals // *IEEE Transactions on geoscience and remote sensing*. – 2016. – V. 54. – P. 3200–3207.
13. Сиберт У.М. Цепи, сигналы, системы. – М.: Мир, 1988. – Ч. 2. – 360 с.
14. Птецов С.Н. Анализ волновых полей для прогнозирования геологического разреза. – М.: Недра, 1989. – 135 с.
15. Худзинский Л.А. Об определении некоторых параметров однородных слоев по их фазовым спектральным характеристикам // *Изв. АН СССР. Физика земли*. – 1996. – № 5. – С. 68–77.
16. Informational technologies of processing and interpretation of data for surface and in wells seismic observations for solving of tasks of geological section prognosis / V.P. Ivanchenkov, O.N. Vylegzhanin, O.V. Orlov, A.I. Kochegurov // *Proc. 9th Russian-Korean International Symposium on Science and Technology. KORUS-2005*. – Novosibirsk, 2005. – V. 1. – P. 159–162.
17. Иванченков В.П., Кочегуров А.И., Орлов О.В. Применение методов фазочастотного анализа сейсмических волн для изучения околоскважинного пространства // *Нефтяное хозяйство*. – 2015. – № 10. – С. 58–63.
18. Саваренский Е.Ф. Сейсмические волны. – М.: Недра, 1972. – 296 с.
19. Kochegurov A.I., Kochegurova E.A., Kupina N.A. Detection accuracy of the temporary state of complex signals using phase-frequency tracking methods with equilibrium and non-equilibrium processing // *Advances in Intelligent Systems and Computing*. – 2015. – V. 342. – P. 27–36.
20. Карпенко И.В., Тяпкин Ю.К. Способ повышения разрешенности сейсмической записи при линейной зависимости фазового спектра элементарного сигнала от частоты // *Докл. АН УССР*. – 1981. – № 6. – С. 20–23.
21. The results of the investigation of the boaventura and gonzaga integrated performance evaluation method of edge detection based on the two-dimensional renewal stream V.E. Geringer, D.V. Dubinin, A.I. Kochegurov, K. Raif // *International Symposium on Signals, Circuits and Systems (ISSCS 2015): Proc.* – New York: IEEE, 2015. – P. 1–4.

Поступила 26.10.2017 г.

Информация об авторах

Кочегуров А.И., кандидат технических наук, доцент кафедры программной инженерии Инженерной школы информационных технологий и робототехники Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Кочегурова Е.А., кандидат технических наук, доцент кафедры автоматизации и компьютерных систем Инженерной школы информационных технологий и робототехники Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ильясова И.Э., магистрант кафедры программной инженерии Инженерной школы информационных технологий и робототехники Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Герингер В., кандидат технических наук, заведующий лабораторией автомобильной электроники Баден-Вюртембергского объединенного государственного университета.

Рейф К., доктор философии, профессор Баден-Вюртембергского объединенного государственного университета.

UDC 550.834

PHASE-FREQUENCY DECONVOLUTION OF SEISMIC WAVES

Alexander I. Kochegurov¹,

kaicc@tpu.ru

Elena A. Kochegurova¹,

kocheg@tpu.ru

Ilmira E. Ilyasova¹,

iei1@tpu.ru

Viktor Geringer²,

geringer@dhbw-ravensburg.de

Konrad Reif²,

reif@dhbw-ravensburg.de

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

² Baden-Wuerttemberg Cooperative State University,
DHBW-Ravensburg, Friedrichshafen, Germany.

Relevance. At present, deconvolution methods are widely used to process data for a variety of applied purposes, such as radio and sonar detection, navigation, hydroacoustics, geophysics, etc. These methods are of great importance in seismic prospecting when searching for oil and gas fields in thin-layered geological environments, where waves reflect from interfaces and interfere with each other thus making it extremely complicated to identify the boundaries of different geological media. The problem becomes even more complicated due to irregular noise in all seismic records. Therefore, to trace the boundaries in thin-layered media, many algorithms for signal compression are used, which are commonly based on deconvolution methods. However, in traditional deconvolution methods phase spectra are neglected and considered to be either minimum-phase or zero-phase spectra. Meanwhile, it is the phase of seismic signals, or rather the complex law of the change in phase spectra, that carries important information on location of reflecting boundaries. Hence, the resolving power of a signal is primarily determined by the complexity of its phase characteristic. Therefore, the development and investigation of the efficiency of a phase-frequency deconvolution algorithm is of great importance for processing and interpreting seismic materials.

The aim of the research is to develop an algorithm for phase-frequency deconvolution on the basis of the method of phase-frequency tracking of seismic waves that was proposed earlier; to analyse the efficiency of this algorithm in models of geological environments; to test the algorithm for processing and interpreting general deep point materials obtained at a number of oil fields in the Tomsk region, Russia.

Methods: digital processing of space-time signals and fields, discrete Fourier transform, mathematical modeling and a computational experiment.

Results. The authors have developed the deconvolution algorithm based on the method of phase-frequency tracking of seismic signals. The algorithm differs from the previous solutions in its capability to analyse instantaneous phase spectra. The paper introduces the characteristic features of the phase spectra that form the basis of the algorithm. Investigations of the algorithm in models of a wave seismic field, as well as experimental processing and interpretation of actual data were carried out. The results obtained confirm the potential of phase-frequency deconvolution to analyse thin-layered geological media.

Key words:

Deconvolution of compression, methods of phase-frequency tracing of seismic signals, models of geological environments, minimum-phase signals.

The research was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation ST NAUKA no. 2.3649.2017/PCh.

REFERENCES

1. Mohamed Mhmod, Feng Xuan, Xu Cong. Parameters effects on spiking deconvolution of land seismic data. *Global Geology*, 2015, vol. 18 (4), pp. 226–231.
2. Romanov V.V. Possibilities of increase in resolution of seismographic records of a method of the refracted waves (MPV). *Technologies of seismic exploration*, 2013, no. 4, pp. 67–73. In Rus.
3. Stankevich L.S. Obrabotka seismicheskikh razrezov metodom dinamicheskogo szhatiya [Processing seismic cuts by the method of dynamic compression]. *Geofizika, geofizicheskoe priborostroenie*, 2015, no. 1 (21), pp. 78–85.
4. Mitrofanov G.M. Homomorphic filtering and deconvolution. *Technologies of seismic exploration*, 2015, no. 1, pp. 46–56. In Rus.
5. Egbai J.C., Atakpo E., Aigbogun C.O. Predictive deconvolution in seismic data processing in Atala prospect of rivers State, Nigeria. *Advances in Applied Science Research*, 2012, vol. 3 (1), pp. 520–529.
6. Silvia M.T., Robinson E.A. Obratnaya filtratsiya geofizicheskikh bremennykh ryadov pri razvedke na neft i gaz [The return filtration of seismic signals during oil and gas exploration]. *Geofizika, geofizicheskoe priborostroenie*, 2015, no. 1 (21), pp. 86–91.

- tion of geophysical temporary ranks at investigation on oil and gas]. Moscow, Nedra Publ., 1983. 382 p.
7. Lindberg D.V., More H. Blind Categorical Deconvolution in Two-Level Hidden Markov Models. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 2014, vol. 52, pp. 7435–7447.
 8. Idan Ram, Israel Cohen. Multichannel Deconvolution of Seismic Signals Using Statistical MCMC Methods. *IEEE Transactions on signal processing*, 2010, vol. 58, no. 5, pp. 2757–2770.
 9. Kedarnath Senapati, Aurobinda Routray, Santosh Dhubia, William Kumar Mohanty. Deconvolution of Seismic Signals in Time and Frequency Domain. *International Journal of Signal Processing, Image Processing and Pattern Recognition processing and Pattern Recognition*, 2011, vol. 4, no. 1, pp. 29–47.
 10. Plataniotis K.N., Katsikas S.K., Lainiotis D.G., Venetsanopoulos A.N. Optimal Seismic Deconvolution: Distributed Algorithms. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 1998, vol. 36, pp. 779–792.
 11. Veeken P.C.H., Da Silva M. Seismic inversion methods and some of their constraints. *First break*, 2004, vol. 22, pp. 47–70.
 12. Kazemi N., Bongajum E., Sacchi M. Surface-Consistent Sparse Multichannel Blind Deconvolution of Seismic Signals. *IEEE Transactions on geoscience and remote sensing*, 2016, vol. 54, pp. 3200–3207.
 13. Sibert U.M. *Tsepi, signaly, sistemy* [Chains, signals, systems]. Moscow, Mir Publ., 1988. P. 2, 360 p.
 14. Ptetsov S.N. *Analiz volnovykh poley dlya prognozirovaniya geologicheskogo razreza* [Analysis of wave fields for forecasting geological section]. Moscow, Nedra Publ., 1989. 135 p.
 15. Khudzinskiy L.A. Ob opredelenii nekotorykh parametrov odnorodnykh sloev po ikh fazovym spektralnym kharakteristikam [On determination of some parameters of uniform layers on their phase spectral characteristics]. *Izvestiya. Physics of the Solid Earth*, 1996, no. 5, pp. 68–77.
 16. Ivanchenkov V.P., Vylegzhanin O.N., Orlov O.V., Kochegurov A.I. Informational technologies of processing and interpretation of data for surface and in wells seismic observations for solving of tasks of geological section prognosis. *Proc. 9th Russian-Korean International Symposium on Science and Technology. KORUS-2005*. Novosibirsk, 2005, vol. 1, pp. 159–162.
 17. Ivanchenkov V.P., Kochegurov A.I., Orlov O.V. Methods of phase-frequency analysis of seismic waves and their application in studying the borehole environment. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2015, no. 10, pp. 58–63. In Rus.
 18. Savarensky E.F. *Seysmicheskie volny* [Seismic waves]. Moscow, Nedra Publ., 1972. 296 p.
 19. Kochegurov A.I., Kochegurova E.A., Kupina N.A. Detection accuracy of the temporary state of complex signals using phase-frequency tracking methods with equilibrium and non-equilibrium processing. *Advances in Intelligent Systems and Computing*, 2015, vol. 342, pp. 27–36.
 20. Karpenko I.V., Tyapkin Yu.K. Sposob povysheniya seysmicheskoy zapisi pri lineynoy zavisimosti fazovogo spectra elementarnogo signala ot chastoty [Method of increase in resolution of seismic recording in case of linear dependence of a phase range of an elementary signal from frequency]. *Doklady AN USSR*, 1981, no. 6, pp. 20–23.
 21. Geringer V.E., Dubinin D.V., Kochegurov A.I., Raif K. The results of the investigation of the boaventura and gonzaga integrated performance evaluation method of edge detection based on the two-dimensional renewal stream. *International Symposium on Signals, Circuits and Systems (ISSCS 2015): Proc.* New York, IEEE, 2015. pp. 1–4.

Received: 26 October 2017.

Information about the authors

Alexander I. Kochegurov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Elena A. Kochegurova, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Ilmira E. Ilyasova, undergraduate, National Research Tomsk Polytechnic University.

Viktor Geringer, Cand. Sc., Head of the Laboratory, Baden-Wuerttemberg Cooperative State University.

Konrad Reif, Ph.D., professor, Baden-Wuerttemberg Cooperative State University.

УДК 550.4:552.57/.58 (547.2+547.6+547.7)

СОСТАВ РАСТВОРИМОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ДМИТРИЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУЗБАССА

Коваленко Елена Юрьевна¹,
azot@ipc.tsc.ru

Король Ирина Степановна²,
KorollS@ipgg.sbras.ru

Сагаченко Татьяна Анатольевна¹,
dissovet@ipc.tsc.ru

Мин Раиса Сергеевна¹,
lgosn@ipc.tsc.ru

¹ Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

² Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения информации о химической природе органического вещества горючих сланцев Дмитриевского месторождения Кузбасса для определения их энергетического и химического потенциала.

Цель работы: охарактеризовать состав углеводородных и гетероорганических соединений растворимого органического вещества горючего сланца Дмитриевского месторождения Кузбасса.

Методы исследования: экстракция, жидкостно-адсорбционная хроматография, ИК спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, двумерная газовая хроматография с времяпролетным масс-спектрометрическим детектором.

Результаты. С использованием комплекса современных физико-химических методов анализа детально исследована химическая природа растворимого органического вещества горючего сланца Дмитриевского месторождения Кузбасса. Установлено, что исследуемый битумоид является сложной смесью углеводородных и гетероорганических соединений, в составе которых присутствуют нормальные и изопреноидные алканы, моноциклоалканы, стераны и гопаны, триароматические стероиды, моно-, би-, три-, тетра-, пента- и гексациклические ароматические углеводороды, в том числе фенил- и нафтензамещенные, и гетероароматические компоненты, содержащие в структуре атом азота, серы и кислорода. Преобладают структуры с повышенной степенью ароматичности. Среди сернистых соединений установлены бензопроизводные тиофена, среди азотистых – карбазолы, фенилхинолины и акридины. Кислородорганические соединения представлены более широким набором структур. В их составе идентифицированы алифатические кислоты, ароматические кетоны, бензопроизводные фурана, гидроксипроизводные фенантрена, фенантридина и флуоренона, образование которых может быть обусловлено суммарным действием микробиологических и химических процессов. Полученные результаты позволяют рассматривать исследуемый сланец как сырье для производства ценных химических продуктов, в частности концентратов алифатических кислот – заменителей дорогостоящих индивидуальных аналогов.

Ключевые слова:

Горючие сланцы, органическое вещество, состав, насыщенные и ароматические углеводороды, гетероорганические соединения.

Введение

Интенсивное потребление нефти и природного газа, при ограниченности их легкодоступных ресурсов, обуславливает расширение масштабов использования альтернативных источников сырья для топливно-энергетической и химической промышленности страны, в частности горючих сланцев (ГС). Среди известных видов твердого топлива ГС занимают особое место, поскольку представляют собой сложный органоминеральный комплекс, содержащий условно от 20 до 50 % органического вещества (ОВ) преимущественно сапропелевой природы [1]. По запасам ГС Россия занимает одно из первых мест в мире и имеет опыт в области технологии их переработки и применения. В Кузбассе на территории Кемеровской области расположено Дмитриевское сланцевое месторождение, общие геологические за-

пасы которого оцениваются от 0,3 до 3,0 млрд т при мощности пластов от 20 до 50 м [2].

Однако, несмотря на значительные для переработки потенциальные запасы и условия добычи, благоприятные для карьерной и штольной выработки, кузнецкие ГС в настоящее время не разрабатываются и не имеют промышленного использования [2]. Такое неблагоприятное для региона положение дел связано с недостаточной степенью изученности месторождения. Научные публикации последних лет касаются главным образом общих сведений о свойствах дмитриевских ГС и состава продуктов термической и окислительной деструкции его керогена [2–5]. В то же время для определения энергетического и химического потенциала любых ГС необходим комплекс исследований, важным этапом которых является изучение хими-

ческой природы исходной органической массы сланцевого материала.

Цель предлагаемой работы – получение данных о составе и строении углеводородов и гетероатомных компонентов растворимого органического вещества горючего сланца Дмитриевского месторождения Кузбасса.

Экспериментальная часть

Характеристика используемого в работе образца ГС Дмитриевского месторождения приведена в табл. 1 [2].

Таблица 1. Характеристика образца горючего сланца Дмитриевского месторождения Кузбасса

Table 1. Characteristics of oil shale sample from the Dmitrievskoye deposit of Kuzbass

Технический анализ*, % Technical analysis*, %			Элементный состав, % на daf Elemental composition, % on daf				
W ^a	A ^d	V ^{daf}	C	H	S	N	O
1,2	72,9	81,0	77,5	10,0	0,2	1,0	11,3

* – W^a – влага аналитическая, A^d – зольность на сухое состояние топлива, V^{daf} – выход летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива.

* – W^a – moisture of analysis sample, A^d – ash on dry fuel, V^{daf} – volatile matter yield on dry ash free.

Органическое вещество (битумоид) ГС экстрагировали этанол-хлороформной смесью по методике [6], согласно которой породу измельчали механическим путем до размера частиц 0,2...0,5 мм, взвешивали, помещали в гильзы из фильтровальной бумаги и экстрагировали 7,0%-м (по объему) раствором этанола в хлороформе при помощи Тесатор Soxtec HT-системы в течение двух часов. Доэкстракцию проводили, поместив гильзы в колбу с тем же растворителем. Полученные растворы объединяли, испаряли и доводили до постоянной массы под вакуумом.

Подготовка битумоида к анализу включала стадию его деасфальтизации избытком петролейного эфира и последующее хроматографическое разделение мальтенов на силикагеле АСК на масла и смолы.

Мальтены экстрагировали водным раствором серной кислоты [7] и спиртовым раствором щелочи [8] для получения концентратов гетероорганических соединений (ГОС), обогащенных основными и кислыми компонентами соответственно.

Элементный состав определяли с использованием CHNS-анализатора «Vario EL Cube». Содержание кислорода оценивали по разности между 100 % и суммой элементов C, H, N, S.

ИК спектры исходного битумоида, его масляной фракции и концентратов ГОС регистрировали на FTIR-спектрометре «NICOLET 5700» в области 4000...400 см⁻¹.

Масла и концентраты ГОС анализировали методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ–МС) с использованием DFS прибора «Thermo Scientific» [9]. На основе хроматограмм по полному ионному току, с использованием характеристических ионов, ре-

конструировали масс-хроматограммы различных типов углеводородов (УВ) и ГОС. Идентификацию соединений проводили путем сравнения их полных масс-спектров с масс-спектрами, приведенными в литературе [10–13] и имеющимися в банке данных NIST 02, отмечая процент сходимости экспериментального масс-спектра с эталоном. При совпадении масс-спектров более 90 % идентификацию считали однозначной, при более низком проценте совпадения этих величин – предположительной.

Масла дополнительно анализировали методом двумерной газовой хроматографии с времяпролетным масс-спектрометрическим детектором (ГХ–ГХ–МС) [14–16]. Разделение образца проводили на газовом хроматографе GC-Agilent 7890B с инжектором Split/Splitless, оснащенным термическим модулятором LECO GCxGC. Использовали колонки Rxi-17SilMS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной фазы 0,25 мкм и Rxi-5SilMS длиной 1 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной фазы 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий при постоянном расходе 1,4 мл/мин. Программы термостатов: для первой колонки – начальная температура – 80 °C (0,2 мин), подъем до 340 °C (5 °C/мин), выдержка при конечной температуре – 7,8 мин, для второй колонки – начальная температура – 90 °C (0,2 мин), подъем до 340 °C (10 °C/мин), выдержка при конечной температуре – 3,8 мин. Масс-спектры получены на приборе LECO Pegasus 4D-C GCxGC-TOFMS при энергии ионизирующих электронов – 70 eV, температуре ионизационной камеры – 250 °C. Сканирование масс-спектров осуществляли в диапазоне массовых чисел (m/z) от 45 до 600 а.е.м. Анализ и обработку данных проводили с помощью программы Leco ChromaTOF, версии 4.60.8.0. Для идентификации пиков использовали компьютерную библиотеку масс-спектров Национального института стандартов и технологий (NIST).

ИК и ГХ–МС спектры получены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования ТНЦ СО РАН.

Результаты и их обсуждение

По данным элементного анализа (табл. 2) битумоид дмитриевского ГС является сложной смесью углеводородных и гетероорганических соединений, среди которых преобладают структуры с повышенной степенью ароматичности (H/C=1,05). В ИК спектре битумоида (рис. 1) ярко проявляются полосы поглощения ароматического кольца (3051, 1605, 877, 812, 749 см⁻¹) и алкильных CH_x-групп (2921, 2851, 1455 и 1377 см⁻¹), а также полосы в области 3470...3430 и при 1695, 1650, 1035 см⁻¹, отвечающие колебаниям связей в функциональных группах фенолов, кислот, бензопроизводных пиррола, амидов и сульфоксидов. Высокое содержание в битумоиде кислорода и низкое содержание серы и азота свидетельствуют о доминирующей роли соединений, содержащих в структуре атом кислорода.

Таблица 2. Характеристика битумоида

Table 2. Characteristics of the bitumoid

Выход, мас. % Yield, wt. %	Элементный состав, мас. % Elemental composition, wt. %					H/C
	C	H	S	N	O	
1,7	83,78	7,35	0,64	0,98	7,25	1,05

Результаты анализа масляной фракции битумоида методом ГХ-МС свидетельствуют о том, что в составе ОВ дмитриевского ГС присутствуют нормальные и изопреноидные алканы, стераны, терпаны, моно-, би-, три-, тетра-, пента- и гексациклические ароматические углеводороды (АУ) и ге-

тероароматические соединения, содержащие в структуре атом азота (АС) и кислорода (КС).

Алканы нормального строения представлены гомологическим рядом соединений состава C_{14} – C_{31} , изопреноиды – C_{16} – C_{21} . Доминируют н-алканы с повышенной концентрацией гомологов C_{20} и C_{21} .

Сканирование по характерному для стеранов фрагментному иону m/z 217 показало наличие в битумоиде дмитриевского сланца холестанов (Х) состава X_{29} и триароматических стероидов C_{27} (рис. 2). Пики последних появляются на масс-хроматограмме m/z 217 с интенсивным молекулярным ионом 358, что позволяет идентифицировать их как триароматические стероиды C_{27} без метиль-

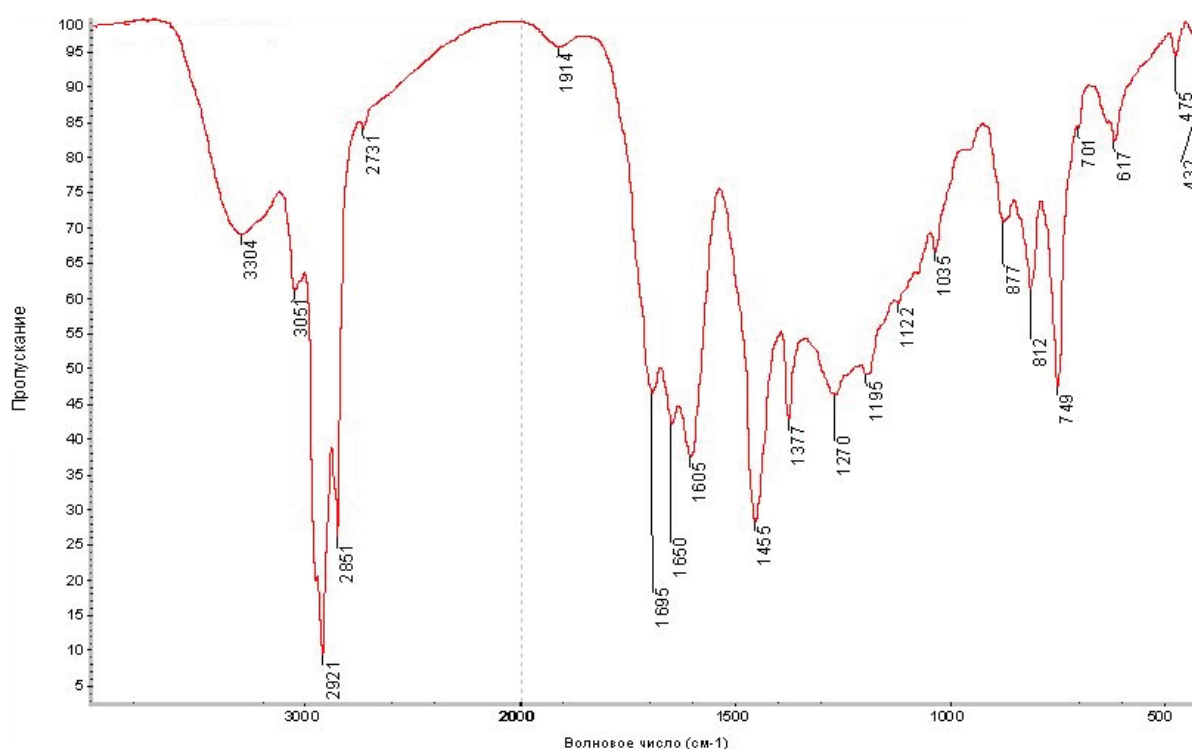


Рис. 1. ИК спектр битумоида Дмитриевского горючего сланца

Fig. 1. IR spectrum of the bitumoid from the Dmitrievskoye deposit

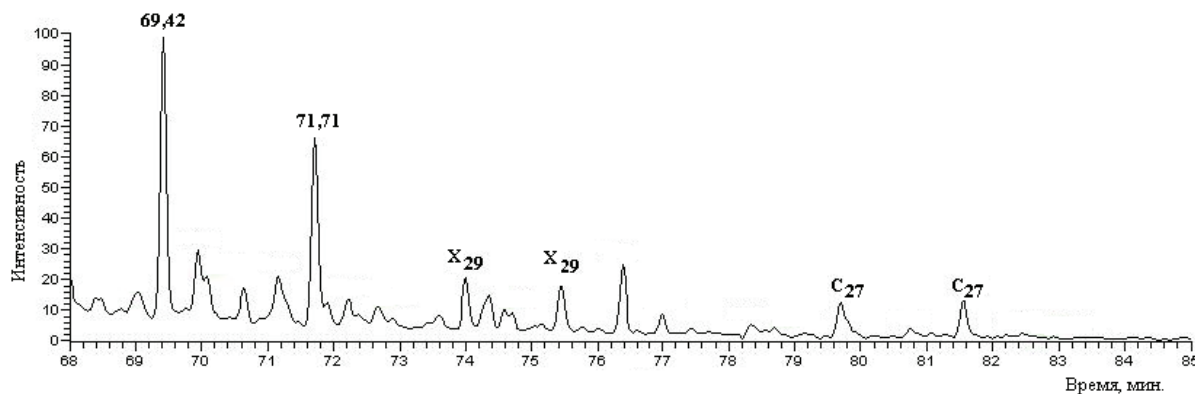


Рис. 2. Масс-хроматограмма масел битумоида горючего сланца Дмитриевского месторождения, построенная по иону m/z 217

Fig. 2. The m/z 217 ion mass-chromatogramm of oils in the bitumoid of oil shale from the Dmitrievskoye deposit

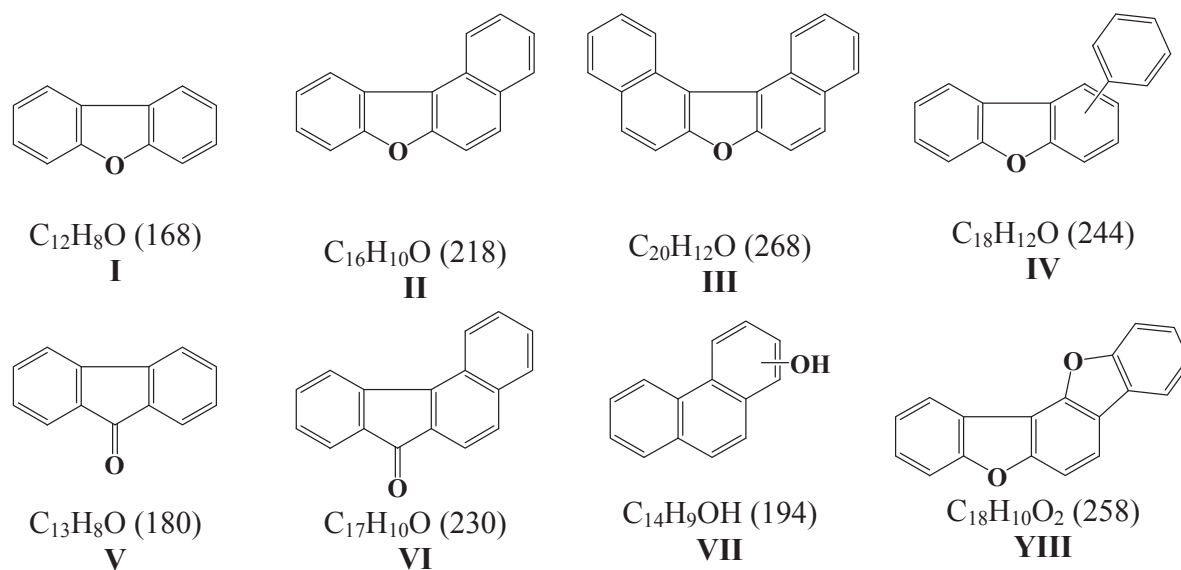


Рис. 3. Структуры некоторых кислородсодержащих соединений масел битумоида горючего сланца Дмитриевского месторождения

Fig. 3. Structures of some oxygen-containing compounds of oils in the bitumoid of oil shale from the Dmitrievskoye deposit

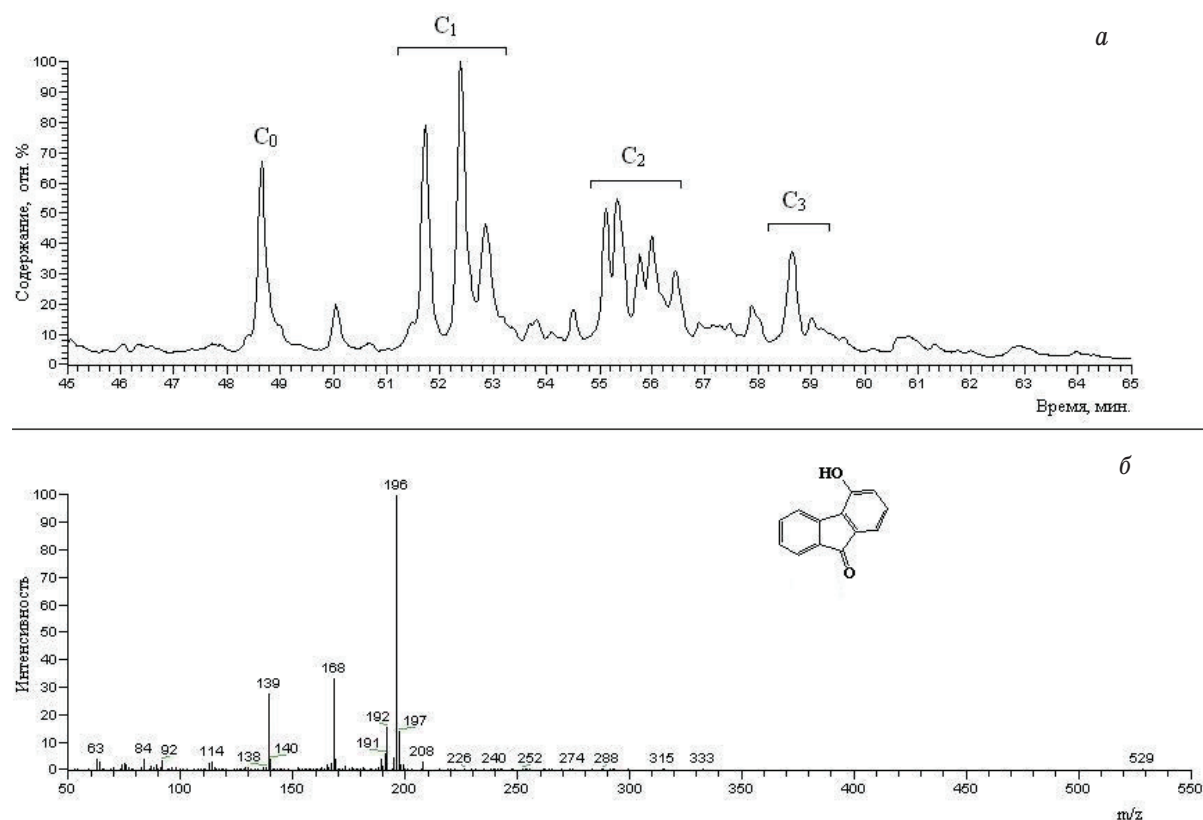


Рис. 4. Масс-хроматограмма кислотного экстракта битумоида горючего сланца Дмитриевского месторождения, построенная по ионам m/z 196+210+224+238 (а) и масс-спектр гидроксифлуоренона (б); (C_1 – C_3 – алкилгомологи гидроксифлуоренона)

Fig. 4. The m/z 196+210+224+238 ion mass-chromatogramm of acid extract of the bitumoid of oil shale from the Dmitrievskoye deposit (а) and a mass-spectrum of hydroxyfluorenone (б); (C_1 – C_3 alkylhomologs of hydroxyfluorenone)

ной группы у C-17 [12]. Присутствие этих реликтовых УВ отмечено в битумоидах кембрийской горючесланцевой формации и в нефтях северного склона Алданской антеклизы [13]. На традиционной

для терпанов масс-хроматограмме m/z 191 проявились пики только пентациклических структур – гопанов состава C_{27} – C_{34} с максимальным содержанием гомологов C_{29} – C_{30} .

Реконструкция масс-хроматограмм по ионам, характерным для моноароматических УВ, позволила установить, что в битумоиде дмитриевского ГС они представлены только н-алкилбензолами (m/z 91, 92) состава C_{14} – C_{22} и алкилтолуолами (m/z 105, 106) состава C_{14} – C_{20} .

Среди полициклических АУ идентифицированы нафталин (m/z 128), фенантрен (m/z 178), пирен (m/z 278), хризен и трифенилен (m/z 228), бензо [a] пирен и перилен (m/z 252) и их алкилгомологи: (C_1 – C_4), (C_1 – C_4), (C_1), (C_1 – C_2), (C_1), (C_1) соответственно, дибензохризен и бензоперилен (m/z 276), бензо [b] трифенилен и бенз [b] хризен (m/z 278).

Определены также фенил- и нафтензамещенные структуры АУ. Фенилпроизводные АУ представлены дифенилом (m/z 154), фенилнафталинами (m/z 204), фенилфенантренами (m/z 254) и их C_1 – C_4 , C_1 – C_2 , C_1 – C_2 -алкилпроизводными, соответственно. Среди нафтенароматических УВ устано-

влено присутствие флуорена (m/z 166) и метилфлуоренов, бензо [a]-, бензо [b]-, бензо [c] флуоренов (m/z 216) и дибензофлуорена (m/z 266).

В составе АС масляной фракции битумоида идентифицированы только карбазол и его C_1 – C_2 -алкилпроизводные.

КС представлены более широким набором структур (рис. 3). Среди них установлены дибензофуран (I, m/z 168) и его алкилгомологи состава C_1 – C_3 , бензо [b] нафто [1,2-d]-, бензо [b] нафто [2,3-d]- и бензо [b] нафто [2,1-d] фураны (II, m/z 218) и их метилпроизводные, динафто [1,2-b:1',2'-d]-, динафто [2,1-b:1',2'-d] фураны (III, m/z 268) и фенилдибензофураны (IV, m/z 244), C_0 – C_1 флуорен-9-оны (V, m/z 180), бензо [b]-, бензо [c]- и бензо [a]-флуорен-9-оны (VI, m/z 230) и 1-, 2-, 3-, 4- и 9-гидроксифенантроны (VII, m/z 194). Кроме того, в составе битумоида присутствуют КС с двумя атомами кислорода в молекуле – бензобисбензофураны (VIII, m/z 258).

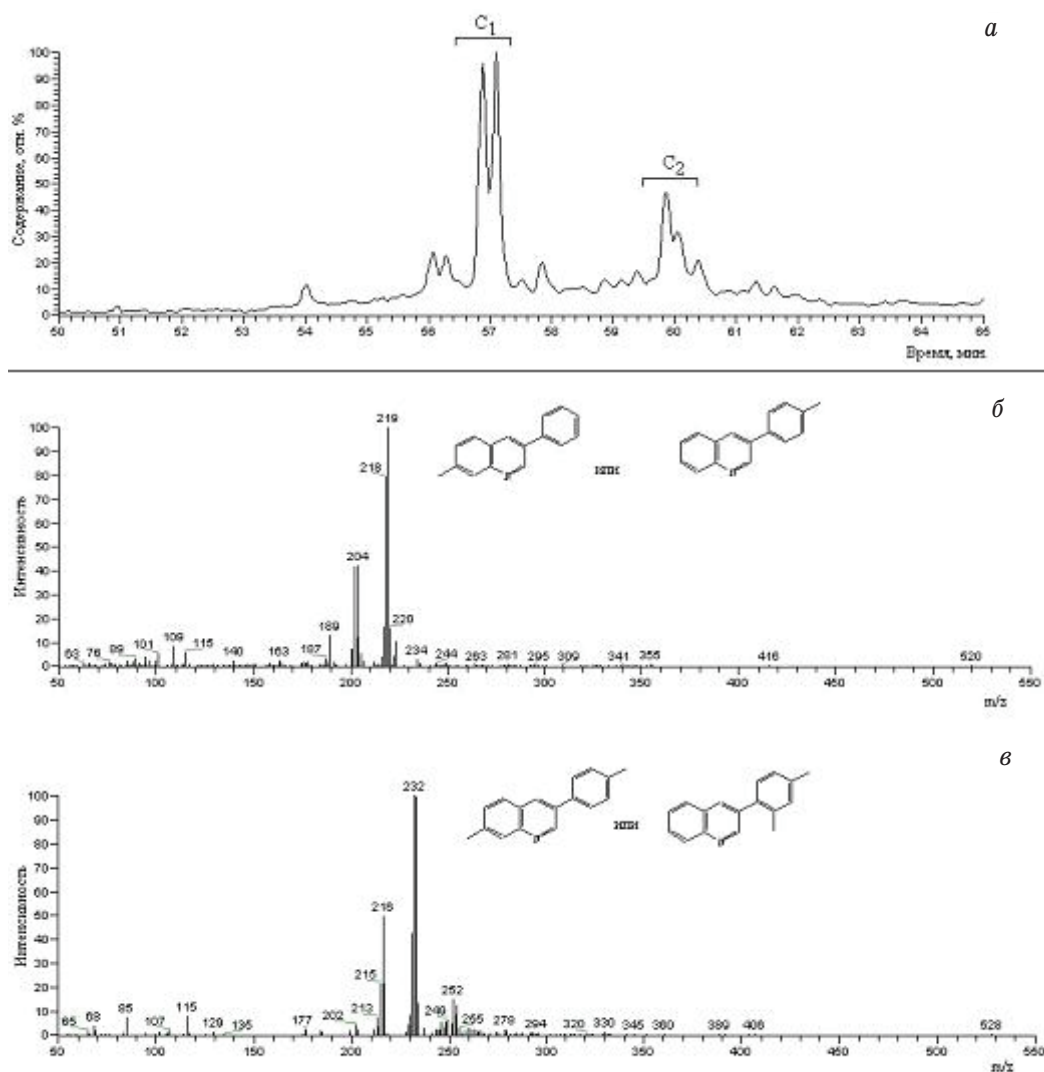


Рис. 5. Масс-хроматограмма кислотного экстракта битумоида горючего сланца Дмитриевского месторождения, построенная по ионам m/z 219+233 (а), и масс-спектры C_1 – C_2 алкилгомологов фенилхинолина (б, в)

Fig. 5. The m/z 219+233 ion mass-chromatogramm of acid extract of bitumoid of oil shale from the Dmitrievskoye deposit (а) and mass-spectra of C_1 – C_2 alkylhomologs of phenylquinoline (б, в)

Наличие идентифицированных в работе КС отмечено ранее в составе осадочных пород Аргентины [17], битумоидов куонамского сланца Республики Саха [18, 19] и в глинистых сланцах Германии [10]. Образование этих соединений может быть обусловлено суммарным действием микробиологических и химических процессов [10, 17, 20].

Анализ концентратов, выделенных методом кислотной и щелочной экстракции, позволил получить дополнительную информацию о природе ГОС битумоида дмитриевского сланца. Сканирование по фрагментным ионам m/z 196, 210, 224, 238 показало, что в составе кислотного экстракта присутствуют соединения, имеющие структуру гидроксифлуоренона и его C_1 – C_3 -алкилпроизводных (рис. 4), а по ионам m/z 219, 233 – C_1 – C_2 -фенилхинолинов. Последние могут быть представлены структурами, имеющими метильную группу в ядре хинолина и/или фенильного заместителя (рис. 5).

Среди соединений щелочного экстракта установлены 6-гидроксифенантридин, 9(10Н) акридинон (m/z 195) и их метилпроизводные, бензоакридинон (m/z 245) и гомологический ряд монокарбоновых кислот (m/z 60) состава C_{10} – C_{16} с преобладанием соединений с четным числом атомов углерода в молекуле (рис. 6). Отсутствие пиков с m/z 78, 88 в масс-спектрах, полученных для жирных кислот

(рис. 6, б), исключает наличие метильного и этильного заместителя у α -атома углерода и указывает на линейный характер идентифицированных соединений [21]. Наличие гидроксифенантридинов, акридинонов и бензоакридинонов установлено ранее в битумоидах куонамского сланца и ОВ верхней юры Западной Сибири [18, 19, 22], а идентифицированные n -монокарбоновые кислоты были обнаружены в продуктах озонолитического окисления керогена дмитриевского горючего сланца [2] и в битумоидах сапропелитовых углей [20].

Обращает на себя внимание тот факт, что методом ГХ-МС в составе масел не были обнаружены соединения серы. Вероятнее всего, это связано с низкой концентрацией сернистых соединений (СС) в растворимом органическом веществе ГС. Ее доля в составе битумоида составляет только 5,4 % отн. Определить СС в масляной фракции растворимого ОВ удалось с использованием метода ГХ-ГХ-МС. Полученные данные показывают, что в дмитриевском ГС присутствуют бензо-, дибензо- и бензонафтофены (рис. 7), а в составе дибензотиофенов – 1,6-диметилпроизводные (рис. 8). Кроме того, результаты ГХ-ГХ-МС-анализа подтверждают присутствие в растворимом ОВ дмитриевского ГС алканов, стеранов, гопанов, моно-, би-, трициклических АУ и карбазолов (рис. 7), а также свидетельствуют о наличии в нем циклоалканов (рис. 7),

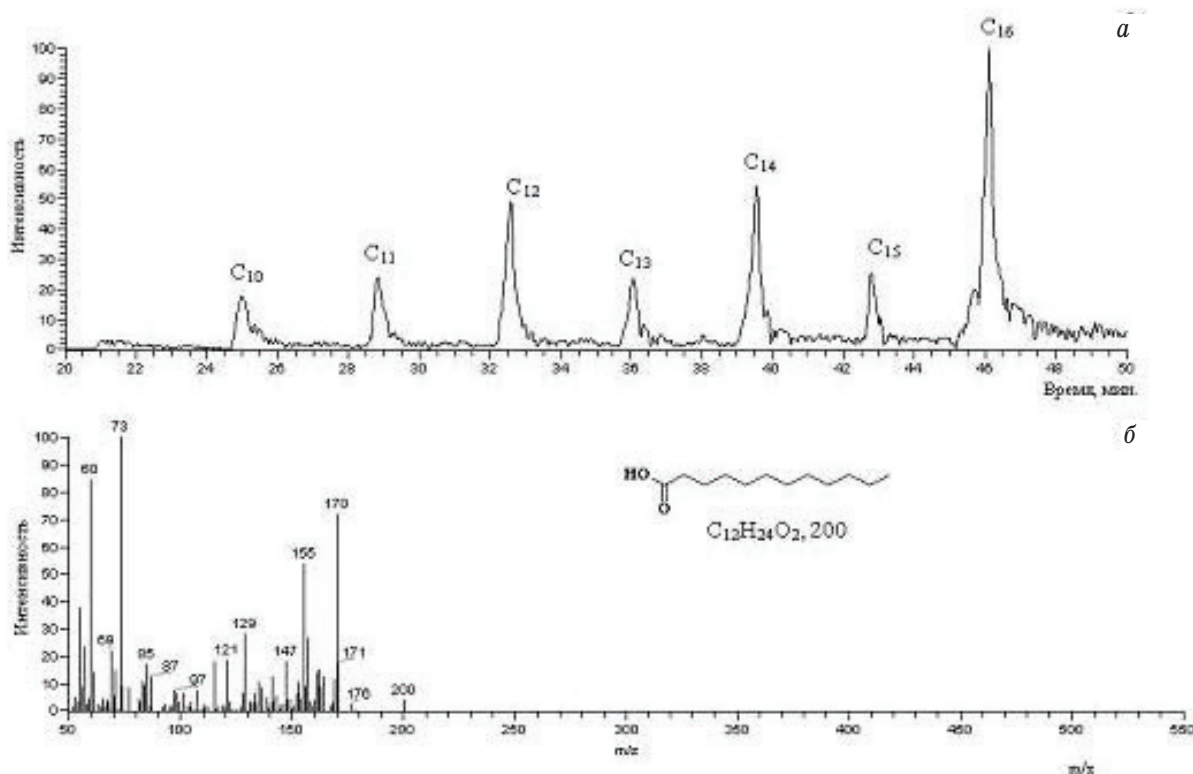


Рис. 6. Масс-хроматограмма щелочного экстракта битумоида горючего сланца Дмитриевского месторождения, построенная по иону m/z 60 (а), масс-спектр лауриновой ($C_{12}H_{24}O_2$) кислоты (б); (C_{10} – C_{16} – число атомов углерода в молекуле n -алкановой кислоты)

Fig. 6. The m/z 60 ion mass-chromatogramm of alkaline extract of bitumoid of oil shale from the Dmitrievskoye deposit (a) and mass-spectrum of lauric acid ($C_{12}H_{24}O_2$) (b); (C_{10} – C_{16} – the number of carbon atoms in a molecule of n -alkanoic acid)

4-метилдибензофурана, 1,2-диметилнафто [2,1-b] фурана и 4-метил-1-нафталальдегида (рис. 9).

Закключение

Наиболее существенные результаты проведенного исследования заключаются в следующем. Образец растворимого ОВ дмитриевского ГС представляет собой сложную смесь насыщенных и ароматических УВ и гетероорганических соединений, среди которых преобладают структуры с повышенной степенью ароматичности. В составе насы-

щенных УВ присутствуют нормальные и изопре-ноидные алканы, моноциклоалканы, стераны и гопаны, в составе ароматических УВ – триаро-матические стероиды, моно-, би-, три-, тетра-, пента- и гексациклические структуры, в том числе фе-нил- и нафтензамещенные. Среди гетерооргани-ческих соединений установлены бензопроизвод-ные тиофена и фурана, карбазолы, фенилхиноли-ны, акридиноны и бензоакридинон, алифатиче-ские кислоты, ароматические кетоны, гидрокси-производные фенантрена, фенантридина и флуо-

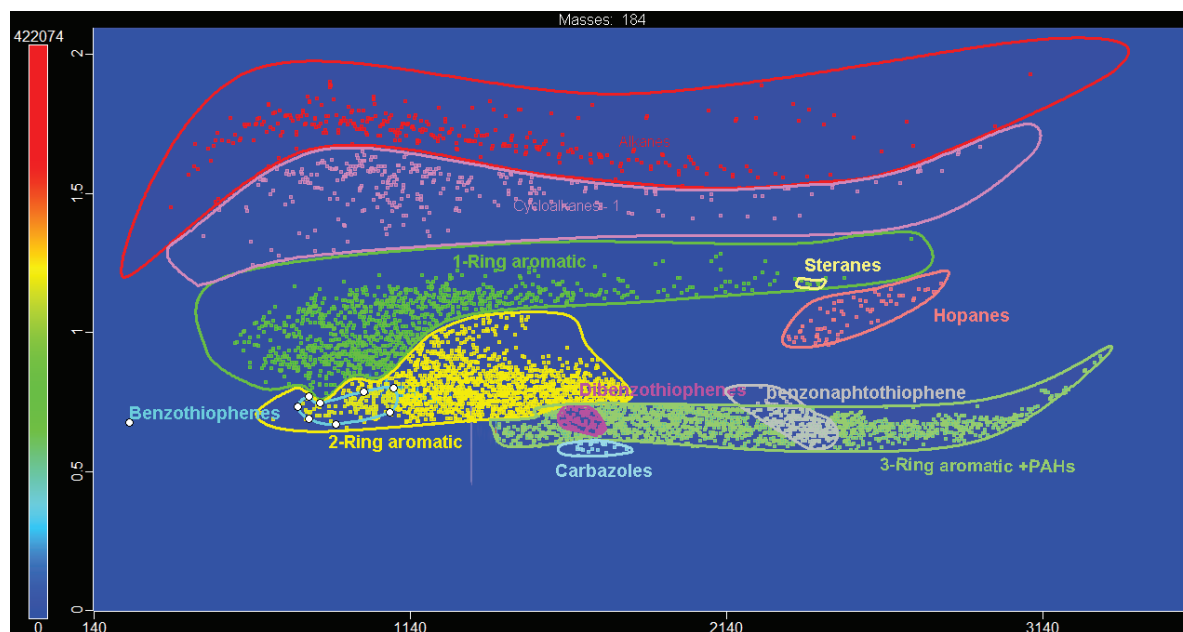


Рис. 7. ГХ-МС-хроматограмма по полному ионному току масел битумоида горючего сланца Дмитриевского месторождения

Fig. 7. The GC-MS total ion chromatogram of oils in bitumoid of oil shale from the Dmitrievskoye deposit

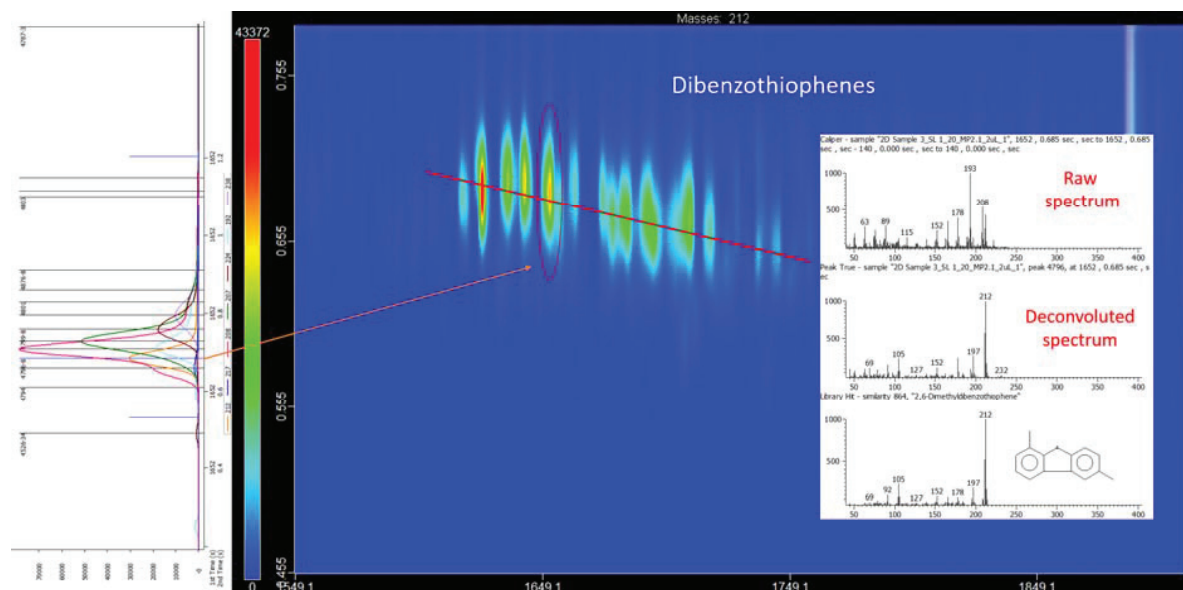


Рис. 8. ГХ-МС-хроматограмма масел битумоида горючего сланца Дмитриевского месторождения, построенная по иону m/z 212 (дибензотиофены)

Fig. 8. The m/z 212 (dibenzothiophenes) ion GC-MS chromatogram of oils in the bitumoid of oil shale from the Dmitrievskoye deposit

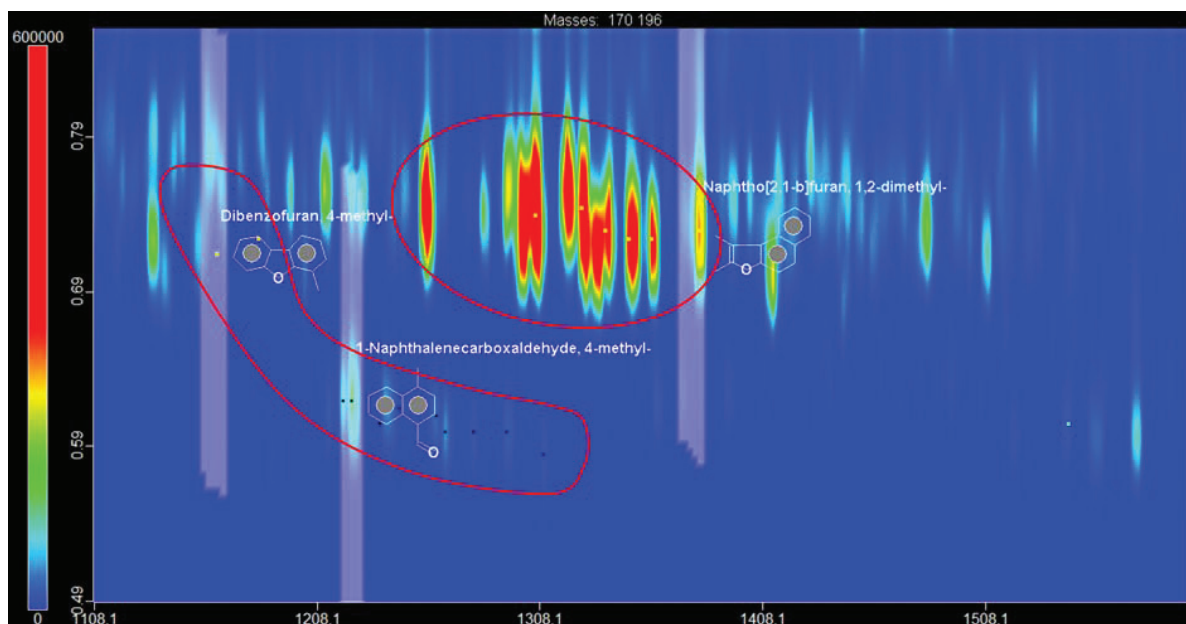


Рис. 9. ГХ-МС-хроматограмма масел битумоида горючего сланца Дмитриевского месторождения, построенная по ионам m/z 170+182+196

Fig. 9. The m/z 170+182+196 ion GC-MS chromatogram of oils in the bitumoid of oil shale from the Dmitrievskoye deposit

рена, бензобисбензофураны и 4-метил-1-нафталальдегид.

Полученные результаты расширяют представления о составе ОВ горючих сланцев и позволяют рекомендовать дальнейшее проведение исследовательских работ, направленных на решение пробле-

мы технологического использования сланцевого материала Дмитриевского месторождения Кузбасса с целью получения на его основе ценных химических продуктов, в частности концентратов алифатических кислот – заменителей дорогостоящих индивидуальных аналогов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И. Характеристика горючего сланца Дмитриевского месторождения Кузбасса // Химия твердого топлива. – 2008. – № 4. – С. 3–6.
- Семенова С.А., Патраков Ю.Ф. Деструкция керогена дмитриевского горючего сланца озонлизом // Химия твердого топлива. – 2009. – № 5. – С. 3–9.
- Патраков Ю.Ф., Кузнецова Л.В., Анферов Б.А. Дмитриевское месторождение горючих сланцев Кузбасса – перспективы комплексного освоения // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2016. – № 4. – С. 33–43.
- Рокосова Н.Н., Рокосова В.Ю., Рокосов Ю.В. Углеводороды в продуктах окислительно-гидролитической трансформации сапропелитов // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – № 4. – С. 31–34.
- Кислородсодержащие соединения в продуктах термогидролитического растворения горючего сланца Дмитриевского месторождения Кузбасса / Ю.В. Рокосов, П.В. Лапшина, В.Ю. Рокосова, А.И. Моисеев // Естественные и технические науки. – 2016. – № 9. – С. 24–31.
- Effect of maturity and petroleum expulsion on pyrrolic nitrogen compound yields and distribution in Duvernay Formation petroleum source rocks in central Alberta, Canada / M.W. Li, H.X. Yao, L.D. Stasiuk, M.G. Fowler, S.R. Larter // Organic Geochemistry. – 1997. – V. 26. – № 11–12. – P. 731–744.
- Чертков Я.Б., Спиркин В.Г. Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. – М.: Химия, 1971. – 312 с.
- Жильцов Н.И., Ершов В.А., Захарова Т.Ф. Карбоновые кислоты из нефтей Западной Сибири // Химия и технология топлив и масел. – 1982. – № 1. – С. 31–33.
- Low-molecular-mass asphaltene compounds from Usa Heavy Oil / V.P. Sergun, E.Yu. Kovalenko, T.A. Sagachenko, R.S. Min // Petroleum Chemistry. – 2014. – V. 54. – № 2. – P. 83–87.
- Fluoren-9-ones and carbazoles in the Posidonia Shale, Hils Syncline, northwest Germany / H. Wilkes, H. Clegg, U. Disko, H. Willsch, B. Horsfield // Fuel. – 1998. – V. 77. – № 7. – P. 657–668.
- Oxygen compounds in Athabasca asphaltene / Z. Frakman, T.M. Ignasiak, E.M. Lown, O.P. Strausz // Energy and Fuels. – 1990. – V. 4. – № 3. – P. 263–270.
- Каширцев В.А., Конторович А.Э. Алкилстераны и алкилтриароматические стероиды – новые биометки в докембрийских и кембрийских нефтях Непско-Ботубинской и Алданской антеклиз (Сибирская платформа) // Геология и геофизика. – 2006. – Т. 47. – № 6. – С. 812–819.
- Хромато-масс-спектрометрическое определение триароматических стероидов в нефтях и горючих сланцах Алданской антеклизы (Сибирская платформа) / А.Г. Алексеев, И.К. Иванова, О.Н. Чалая, И.Н. Зуева, В.А. Каширцев // Наука и образование. – 2005. – № 1. – С. 36–40.
- Analysis of unresolved complex mixtures of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC-GC) / G.T. Ventura, F. Kenig, C.M. Reddy, G.S. Frysinger, R.K. Nelson, B. Van Mooy, R.B. Gaines // Organic Geochemistry. – 2008. – V. 39. – № 7. – P. 846–867.
- Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum / T.C. Tran, G.A. Logan, E. Grosjean, D. Ryan, P.J. Marriott //

- Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2010. – V. 74. – № 22. – P. 6468–6484.
16. The composition, origin and fate of complex mixtures in the maltene fractions of hydrothermal petroleum assessed by comprehensive two-dimensional gas chromatography / G.T. Ventura, B.R.T. Simoneit, R.K. Nelson, C.M. Reddy // Organic Geochemistry. – 2012. – V. 45. – № 1. – P. 48–65.
17. First multi-proxy record of Jurassic wildfires from Gondwana: Evidence from the Middle Jurassic of the Neuquén Basin, Argentina / L. Marynowski, A.C. Scott, M. Zatoñ, H. Parent, A.C. Garrido // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 2011. – V. 299. – № 1–2. – P. 129–136.
18. Composition of the heteroorganic compounds of oil shale in Cambrian rocks from the east of the Siberian platform / V.A. Kashirtsev, E.Y. Kovalenko, R.S. Min, T.A. Sagachenko / Solid Fuel Chemistry. – 2009. – V. 43. – № 4. – P. 197–200.
19. Heteroaromatic compounds of bitumenoids from the Cambrian oil shale formation / R.S. Min, T.A. Sagachenko, V.A. Kashirtsev, A.Yu. Kuchkina, O.N. Chalaya / Petroleum Chemistry. – 2009. – V. 49. – № 6. – P. 454–457.
20. Рокосова Н.Н., Рокосова В.Ю. Карбоновые кислоты в битумоидах сапропелитов // Химия твердого топлива. – 2012. – № 4. – С. 15–22.
21. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
22. Яновская С.С., Сагаченко Т.А. Слабоосновные соединения азота в нефтях и органическом веществе верхнеюрских отложений Западной Сибири // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 132–136.

Поступила 28.09.2017 г.

Информация об авторах

Коваленко Е.Ю., кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Король И.С., кандидат химических наук, научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук.

Сагаченко Т.А., доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Мин Р.С., доктор химических наук, заведующая лабораторией гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

UDC 550.4:552.57/.58 (547.2+547.6+547.7)

COMPOSITION OF A SOLUBLE ORGANIC MATTER OF OIL SHALE FROM THE DMITRIEVSKOYE DEPOSIT OF KUZBASS

Elena Yu. Kovalenko¹,

azot@ipc.tsc.ru

Irina S. Korol²,

KorolIS@ipgg.sbras.ru

Tatyana A. Sagachenko¹,

dissovet@ipc.tsc.ru

Raisa S. Min¹,

Inlgosn@ipc.tsc.ru

¹ Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch Russian Academy of Sciences,
4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia.

² Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of Siberian Branch Russian Academy Sciences,
Tomsk Department,
4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia.

The relevance of this work is caused by the need to obtain information on chemical nature of organic matter of oil shale from the Dmitrievskoye deposit of Kuzbass for determining its energy and chemical potential.

The aim of the work is to characterize the composition of hydrocarbon and heteroorganic compounds of soluble organic matter in oil shale from the Dmitrievskoye deposit of Kuzbass.

Methods of investigation: extraction, liquid-adsorption chromatography, IR spectroscopy, chromatography-mass spectrometry, two-dimensional gas chromatography with a time-of-flight mass spectrometric detection.

Results. Using the complex of modern physicochemical methods of analysis, the authors have studied the chemical nature of soluble organic matter of oil shale from the Dmitrievskoye deposit of Kuzbass. It was found out that the bitumoid under study is a complex mixture of hydrocarbon and heteroorganic compounds containing normal and isoprenoid alkanes, monocycloalkanes, steranes, gopans, triaromatic steroids, mono-, bi-, tri-, tetra-, penta- and hexacyclic aromatic hydrocarbons, including phenyl- and naphthene-substituted, and heteroaromatic components having nitrogen, sulfur, and oxygen atoms in their structures. The structures with the increased degree of aromaticity prevail. Benzo-derivatives of thiophene were identified among the sulfur compounds, while carbazoles, phenylquinolines and acridinones were found out among the nitrogenous ones. Organic oxygen compounds were represented by a broader set of structures. They contain aliphatic acids, aromatic ketones, benzo-derivatives of furan, hydroxy-derivatives of phenanthrene, phenanthridine and fluorenone, which formation may be caused by the combined effect of microbiological and chemical processes. The results obtained allow considering the investigated oil shale as a raw material for production of valuable chemical products, in particular concentrates of aliphatic acids, which could be alternatives to expensive individual analogs.

Key words:

Oil shale, organic matter, composition, saturated and aromatic hydrocarbons, heteroorganic compounds.

REFERENCES

1. Patrakov Y.F., Fedorova N.I. Characterization of combustible shale from the Dmitrievskoe deposit in the Kuznetsk basin. *Solid Fuel Chemistry*, 2008, vol. 42, no. 4, pp. 193–196.
2. Semenova S.A., Patrakov Y.F. Degradation of combustible shale kerogen from the Dmitrievskoe deposit by ozonolysis. *Solid Fuel Chemistry*, 2009, vol. 43, no. 5, pp. 267–272.
3. Patrakov Yu.F., Kuznetsova L.V., Anferov B.A. Dmitrievskoye Oil Shale Deposit of Kuzbass: Prospects for Integrated Development. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2016, no. 4, pp. 33–43. In Rus.
4. Rokosova N.N., Rokosova V.Y., Rokosov Y.V. Hydrocarbons in the products of oxidative-hydrolytic transformation of sapropelites. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2016, vol. 52, no. 4, pp. 402–408.
5. Rokosov Yu.V., Lapsina P.V., Rokosova V.Yu., Moiseev A.I. Kislorodsoderzhaschie soedineniya v produktakh termogidroliticheskogo rastvoreniya goryuchego slantsa Dmitrievskogo mestorozhdeniya Kuzbassa [Oxygen-Containing Compounds in the Products of Thermohydrolytic Dissolution of the Oil Shale from the Dmitrievskoye Deposit of Kuzbass]. *Estestvennyye i tekhnicheskie nauki*, 2016, no. 9, pp. 24–31.
6. Li M.W., Yao H.X., Stasiuk L.D., Fowler M.G., Larter S.R. Effect of maturity and petroleum expulsion on pyrrolic nitrogen compound yields and distribution in Duvernay Formation petroleum source rocks in central Alberta, Canada. *Organic Geochemistry*, 1997, vol. 26, no. 11–12, pp. 731–744.
7. Chertkov Ya.B., Spirkin V.G. *Sernistye i kislorodnye soedineniya neftnykh distillyatov* [Sulfur and Oxygen Compounds of Oil Distillates]. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 312 p.
8. Zhil'tsov N.I., Ershov V.A., Zakharova T.F. Carboxylic acids from West Siberian crudes. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1982, vol. 18, no. 1, pp. 36–39.
9. Sergun V.P., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S. Low-molecular-mass asphaltene compounds from Usa Heavy Oil. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol. 54, no. 2, pp. 83–87.
10. Wilkes H., Clegg H., Disko U., Willsch H., Horsfield B. Fluoren-9-ones and carbazoles in the Posidonia Shale, Hils Syncline, northwest Germany. *Fuel*, 1998, vol. 77, no. 7, pp. 657–668.

11. Frakman Z., Ignasiak T.M., Lown E.M., Strausz O.P. Oxygen compounds in Athabasca asphaltenes. *Energy and Fuels*, 1990, vol. 4, no. 3, pp. 263–270.
12. Kashirtsev V.A., Kontorovich A.E. Alkyl steranes and alkyl triaromatic steroids: New biomarkers in Precambrian and Cambrian oils of the Nepa-Botuobiyan and Aldan antecises (Siberian Platform). *Russian geology and geophysics*, 2006, vol. 47, no. 6, pp. 812–819.
13. Alekseev A.G., Ivanova I.K., Chalaya O.N., Zueva I.N., Kashirtsev V.A. Khromato-mass-spektrometricheskoe opredelenie triaromaticeskikh steroidov v neftyakh i goryuchikh slantsakh Aldanskoy anteklizy (Sibirskaya platforma) [Chromatographic-Mass-Spectrometric Determination of Triaromatic Steroids in Oils and Combustible Shales of the Aldan Antecise (Siberian Platform)]. *Nauka i obrazovanie*, 2005, no. 1, pp. 36–40.
14. Ventura G.T., Kenig F., Reddy C.M., Frysinger G.S., Nelson R.K., Van Mooy B., Gaines R.B. Analysis of unresolved complex mixtures of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC-GC). *Organic Geochemistry*, 2008, vol. 39, no. 7, pp. 846–867.
15. Tran T.C., Logan G.A., Grosjean E., Ryan D., Marriott P.J. Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, vol. 74, no. 22, pp. 6468–6484.
16. Ventura G.T., Simoneit B.R.T., Nelson R.K., Reddy C.M. The composition, origin and fate of complex mixtures in the maltene fractions of hydrothermal petroleum assessed by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Organic Geochemistry*, 2012, vol. 45, no. 1, pp. 48–65.
17. Marynowski L., Scott A.C., Zatoń M., Parent H., Garrido A.C. First multi-proxy record of Jurassic wildfires from Gondwana: Evidence from the Middle Jurassic of the Neuquén Basin, Argentina. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, vol. 299, no. 1–2, pp. 129–136.
18. Kashirtsev V.A., Kovalenko E.Y., Min R.S., Sagachenko T.A. Composition of the heteroorganic compounds of oil shale in Cambrian rocks from the east of the Siberian platform. *Solid Fuel Chemistry*, 2009, vol. 43, no. 4, pp. 197–200.
19. Min R.S., Sagachenko T.A., Kashirtsev V.A., Kuchkina A.Yu., Chalaya O.N. Heteroaromatic compounds of bitumenoids from the Cambrian oil shale formation. *Petroleum Chemistry*, 2009, vol. 49, no. 6, pp. 454–457.
20. Rokosova N.N., Rokosov Yu.V. Carboxylic acids in sapropelite bitumoids. *Solid Fuel Chemistry*, 2012, vol. 46, no. 4, pp. 217–224.
21. Vulfson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. *Mass-spektrometriya organicheskikh soedineniy* [Mass Spectrometry of Organic Compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 312 p.
22. Yanovskaya S.S., Sagachenko T.A. Weakly basic nitrogen compounds in oils and organic substance of upper Jurassic deposits of West Siberia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 314, no. 3, pp. 132–136. In Rus.

Received: 28 September 2017.

Information about the authors

Elena Yu. Kovalenko, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch Russian Academy of Sciences.

Irina S. Korol, Cand. Sc., researcher, Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of Siberian Branch Russian Academy Sciences, Tomsk Department.

Tatyana A. Sagachenko, Dr. Sc., leading researcher, Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch Russian Academy of Sciences.

Raisa S. Min, Dr. Sc., head of the laboratory, Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch Russian Academy of Sciences.

УДК 551.23:550.46

МЕХАНИЗМЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФТОРА В АЗОТНЫХ ТЕРМАХ

Шварцев Степан Львович^{1,2},

gige_ignd@mail.ru, tomsk@ipgg.sbras.ru

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

² Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН,
Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4.

Актуальность работы. Азотные термы привлекают внимание ученых своим необычным составом: вода, проникшая с поверхности земли на глубину 3–5 км нашей планеты, нагретая до 80–100 °С и снова появившаяся на дневной поверхности, остается почти пресной. Ее соленость обычно менее 0,5 г/л, а иногда всего 0,2–0,3 г/л. В то же время для такой низкой солености она содержит многие элементы в аномально высоких концентрациях, которые получили название избыточных. Среди них Si, Na, F и многие другие металлы. Механизм их концентрирования до сих пор остается неясным.

Цель работы: выявление основных особенностей состава азотных терм Забайкалья, их равновесия с ведущими минералами горных пород и на этой основе изучение механизмов концентрирования так называемых избыточных элементов, включая фтор.

Методы исследования: термодинамические расчеты равновесия терм с ведущими минералами, изотопные методы оценки генезиса терм и статистические методы обработки данных.

Результаты. Приводятся данные по химическому составу азотных терм Байкальской рифтовой зоны. Показано, что поведение сульфатных и карбонатных ионов в гидротермальных системах разное, что свидетельствует о наличии двух различных источников этих ионов. Термы Байкальской рифтовой зоны разделены на пять химических типов, формирование которых связано с различным характером геохимической среды. Особое внимание уделено равновесию терм с ведущими минералами горных пород, а также аутигенными их разностями. Установлено, что термы непрерывно растворяют эндогенные алюмосиликаты, концентрируют в растворе химические элементы и после достижения равновесия формируют вторичные минералы иного состава. При этом часть элементов, включая фтор, концентрируются в растворе и попадает в число избыточных. Поскольку кальций связывается кальцитом, фтор достаточно долго концентрируется в термах и только после достижения равновесия с флюоритом выпадает в форме последнего. Этот факт доказывает наличие в системе вода–порода механизма рудообразования.

Ключевые слова:

Азотные термы, термодинамическое равновесие, избыточные элементы, гидрогеохимия фтора, эволюция системы вода–порода.

Азотные термы широко распространены в мире и отличаются необычным химическим составом [1–7], а также низкой соленостью, высоким значением pH, необычным соотношением катионов, наличием так называемых избыточных элементов и др. [8–10]. В России азотные термы широко распространены во многих местах, но особенно в районах современной вулканической деятельности [11] и тектонической активизации [1]. К последнему относится территория Забайкалья, включая Байкальскую рифтовую зону [12]. Азотные термы Забайкалья достаточно хорошо изучены, в том числе и с нашим участием [6, 8, 13–15].

Как и во многих других районах, азотные термы Забайкалья обогащены фтором, содержания которого достигают 50 мг/л. Такие же концентрации этого элемента, а иногда и выше (до 100 мг/л), установлены в термальных водах многих стран и регионов [1–5, 16–22]. Собранный большой фактический материал по составу терм Забайкалья позволяет нам рассмотреть механизмы концентрирования фтора в термах с принципиально новых позиций [23, 24].

Краткая характеристика изученных азотных терм

Основные параметры состава типичных терм региона приведены в табл. 1. Из таблицы видно,

что их соленость очень низкая и редко превышает 0,5 г/л. Такая особенность этих вод хорошо известна [6–8, 25], но природа этого явления до сих пор остается нераскрытой.

По составу изученные термы являются гидрокарбонатными, реже гидрокарбонатно-сульфатными или сульфатно-гидрокарбонатными и редко сульфатными натриевыми. В целом нами выделено пять типов, включая экзотический $\text{HCO}_3\text{--F--Na}$ (табл. 2), из которых первые четыре по солености практически одинаковы (около 0,4 г/л). Соленость растет только в пятом (0,8 г/л) типе, что обеспечивает и изменение состава таких терм: с ростом общей минерализации содержания сульфатов растут, а карбонатов в том же направлении тоже растут, но затем достаточно резко падают (рис. 1).

Чисто содовые воды терм являются наиболее пресными. Их минерализация обычно <0,5 г/л. В том случае, когда в горных породах имеются сульфиды и они окисляются, соленость терм растет за счет этого процесса. Содержания F^- и SiO_2 , значения pH и другие показатели при переходе от первого типа к пятому меняются, хотя температура терм практически не растет (табл. 2). Из этих данных следует вывод, что имеются разные источники сульфатных и карбонатных ионов в азотных термах [15].

Таблица 1. Химический состав типовых азотных терм Байкальской рифтовой зоны, мг/л

Table 1. Chemical composition of nitric thermal waters in Baikal Rift Zone, mg/l

Номер п/п/Number	Название родника/Hot spring	T, °C	TDS	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂	F ⁻
1	Улурийский/Uluriyskiy	21,5	365	9,8	90	1,6	0,6	0,2	89	25,5	27,1	14,2	104	13,8
2	Котельниковский/Kotelnikovskiy	48,5	278	9,0	76,0	3,8	1,8	1,5	6,1	30,0	21,8	5,9	72,0	40,0
3	Точинский-1/Tochinskiy-1	56,1	402	8,8	98	3,8	5,4	0,1	143	7,5	26,0	18,6	80,0	18,7
4	Сартинский/Sartinskiy	38,0	278	8,4	71	3,0	1,0	0,6	84	1,5	51,1	5,7	57,5	3,1
5	Корикийский/Korikeyskiy	36,9	337	8,4	83	4,0	7,0	1,0	81	1,5	109	11,7	33,7	5,0
6	Кучигерский-1/Kuchigerskiy-1	46,2	394	9,8	104	0,9	2,3	0,1	80	24,3	74,6	17,0	80,8	10,9
7	Алгинский/Alginskiy	20,8	425	8,3	95	3,0	18,6	1,0	52	0,2	189,1	15,5	47,4	3,2
8	Гусихинский/Gusikhinskiy	73,0	679	8,6	169	7,0	13,5	0,1	80	7,8	272,9	31,6	88,3	9,5
9	Гаргинский/Garginskiy	76,0	1065	7,6	285	18,3	27,1	1,09	112	4,0	490,9	56,1	58,7	12,0
10	Хакусский/Khakusskiy	46,0	315	7,4	68,8	2,2	14,0	0,6	42,7	12,0	113,3	5,3	51,1	5,4
11	Умхейский-1/Umkheiskiy-1	48,4	379	9,9	106	0,8	0,9	0,0	74	26,4	59,2	23,5	72,0	15,8
12	Горячинский/Goryachinskiy	52,8	491	9,7	129	2,0	8,1	0,1	21	6,6	245,7	14,8	60,9	3,0
13	Змеиный/Zmeiniy	43,8	763	7,9	130	7,0	71,7	0,6	55	1,0	342,11	47,15	105	4,2
14	Кулиные Болота/Kulinie Bolota	60,0	489	9,5	135	1,8	2,0	0,1	114	9,0	117,3	32,2	60,4	16,4
15	Могойский-5/Mogoiskiy-5	37,8	498	8,9	125	4,0	2,2	0,1	143	12,0	81,5	12,5	92,6	25,0
16	Солнечный/Solnechniy	51,6	517	10,1	157	8,0	0,5	0,3	56	79,5	44,6	19,9	105,0	46,8
17	Бусанский-1/Busanskiy-1	55,2	542	8,7	145	2,4	2,8	0,1	250	7,5	20,0	32,3	60,4	21,6
18	Аллинский-2/Allinskiy-2	42,2	397	9,6	92	1,6	8,6	0,1	96	15,9	63,3	22,4	87,4	9,9
19	Питателевский/Pitatelevskiy	65,5	1837	9,2	471	14,0	111,0	2,0	32	4,0	974,0	188	33,2	8,0
20	Нилова Пустынь/Nilova Pustyn	40,5	1053	8,2	240	8,3	56,1	3,2	67	0,7	601,0	23,5	47,5	6,0
21	Бусанский-2/Busanskiy-2	32,2	484	8,4	179	2,4	2,4	0,1	217	6,0	19,0	30,4	57,3	20,6

Таблица 2. Средний состав разных типов азотных терм Байкальской рифтовой зоны, мг/л

Table 2. Average composition of different types of nitric thermal waters in Baikal Rift Zone, mg/l

№ тип Type	Кол-во анализов Number of analysis	Химический тип вод Water type	T, °C	TDS	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂	F ⁻
1	23	HCO ₃ -Na	46,2	425	9,1	102	3,5	5,6	2,9	163	14	28	19	78	17
2	4	HCO ₃ -F-Na	51,6	401	9,3	112	4,1	1,8	0,9	77	30	29	14	91	32
3	10	HCO ₃ -SO ₄ -Na	43,8	356	9,1	99,1	2,4	3,0	0,5	80	22	74	17	70	11
4	23	SO ₄ -HCO ₃ -Na	49,0	420	8,6	114	3,6	7,7	0,8	90	12	129	18	51	10
5	30	SO ₄ -Na	48,5	795	8,0	205	7,6	28,6	1,1	66	4	374	48	50	9
Всего/Total	90	Среднее/Average	47,7	538	8,6	139	4,8	13,3	1,4	99	12	174	31	61	13

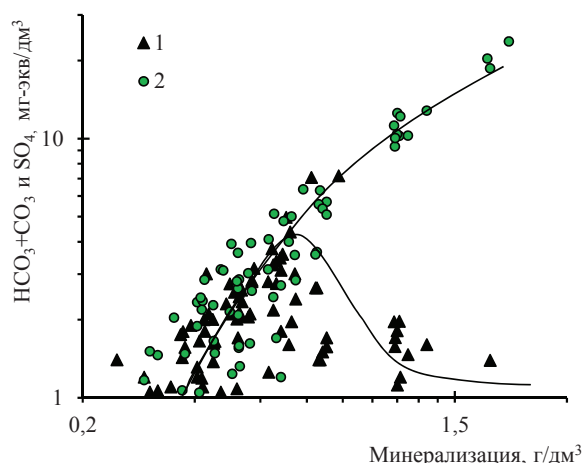


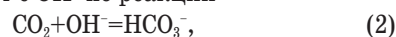
Рис. 1. Зависимость содержаний карбонатных (1) и сульфатных (2) ионов от солёности терм

Fig. 1. Dependence of carbonate (1) and sulfate (2) ions content on thermal water salinity

Не менее важно и то, что азотные термы являются сильно щелочными, значения pH изменяются от 7,9 до 10,1, среднее 9,1. Зависимость между pH и солёностью терм носит достаточно сложный характер: с ростом солёности значения pH вод несколько уменьшаются, хотя обычно эта тенденция является обратной [23]. Такое положение связано с тем, что сульфатные и карбонатные ионы ведут себя по-разному при изменении pH (рис. 2): с ростом сульфатов в термах значения их pH уменьшаются, а с ростом карбонатов – увеличиваются. Если же растут содержания обоих ионов, значения pH меняются более сложно. Объяснение этому связано с механизмами взаимодействия воды с минералами. При гидролизе алюмосиликатов, например анортита, образуется гидроксил OH⁻ по реакции (1) или по любой другой:



И хотя даже незначительные количества CO₂ взаимодействуют с OH⁻ по реакции



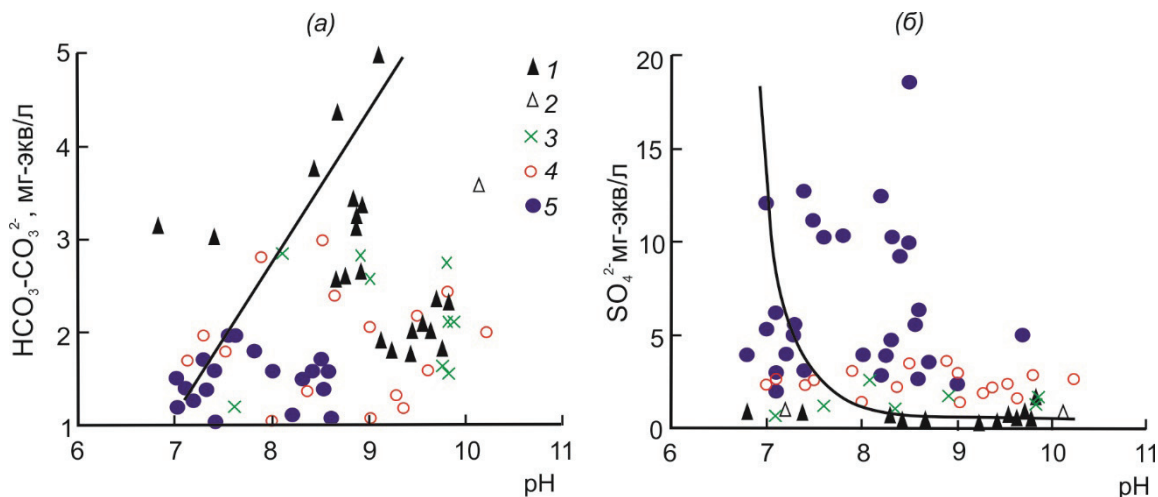
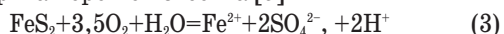


Рис. 2. Зависимость содержаний карбонатных (а) и сульфатных (б) ионов разных типов терм от значений их рН. Химические типы терм: 1 – $\text{HCO}_3\text{-Na}$; 2 – $\text{HCO}_3\text{-F-Na}$; 3 – $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$; 4 – $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$; 5 – $\text{SO}_4\text{-Na}$

Fig. 2. Dependence of carbonate (1) and sulfate (2) ions of the thermal water different types on pH. Chemical types of the therms: 1 – $\text{HCO}_3\text{-Na}$; 2 – $\text{HCO}_3\text{-F-Na}$; 3 – $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$; 4 – $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$; 5 – $\text{SO}_4\text{-Na}$

рН раствора всегда растет в той или иной степени. С понижением P_{CO_2} в системе рН раствора растет. Значение последнего кроме того растет и по мере увеличения содержаний в нем катионов (в данном случае Ca^{2+}). Поэтому связь между рН и содержанием $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ достаточно сложная, но в целом положительная, что и следует из рис. 2, а. Причиной сложной зависимости между рН и соленостью является то, что масштабы растворения сульфидов и гидролиза алюмосиликатов являются разными: в данном случае масштабы гидролиза более значительны, чем окисление сульфидов.

Природа понижения рН водного раствора иная. Она связана с окислением сульфидов, чаще всего пирита, который пользуется широким распространением в осадочных и метаморфических породах в нашем регионе. Правда, в этом случае возникает проблема кислорода, но она решается, хотя и небесспорно [26]. Л.В. Замана считает, что в условиях повышенных температур и высоких рН идет процесс разложения воды на H_2 и O_2 . Получаемый при этом кислород расходуется на окисление сульфидов. Да, это возможно, но масштабы такого явления пока остаются неясными. Реакция окисления пирита хорошо известна [9]



и обеспечивает понижение рН раствора. Поэтому с ростом сульфат-иона в термах значения рН в них падают (рис. 2, б).

Наличие в азотных термах двух разнонаправленных процессов формирования значений рН приводит к тому, что реальные их значения колеблются в достаточно широких пределах, но все-таки остаются высокими (табл. 1). Следовательно, главным процессом формирования рН является не окисление сульфидов, а гидролиз алюмосиликатов. В результате этих процессов формируется разная геохимическая среда, которая и определяет

наличие разных химических типов терм (табл. 2). Это важно понимать для выяснения в них высоких содержаний фтора.

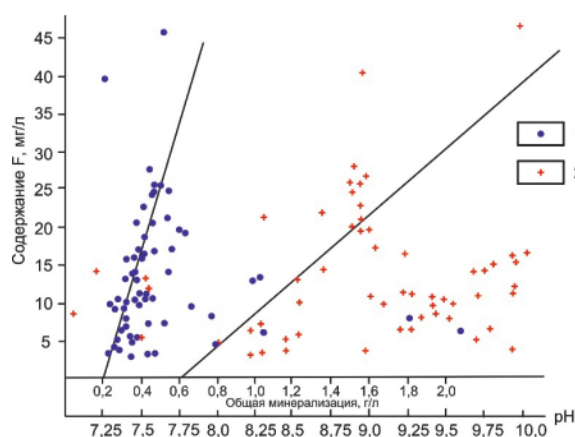


Рис. 3. Зависимость содержаний фтора от общей минерализации (1) и рН (2)

Fig. 3. Dependence of fluorine content on total mineralization (1) and pH (2)

Наконец, наиболее важная особенность щелочных терм состоит в том, что они отличаются высокими содержаниями фтора, которые колеблются от 3,1 до 46, среднее 8 мг/л. При этом его содержания резко увеличиваются с ростом солености терм, менее четко с ростом рН (рис. 3). Вместе с тем некоторые значения содержаний фтора не укладываются в эту зависимость. Так, на рис. 3 пять точек имеют высокую минерализацию (>1 г/л), но низкие содержания фтора, не превышающие 13 мг/л. Примером таких точек, приведенных в табл. 1, являются пробы под номером 19 и 20. С другой стороны, имеются точки с высоким содержанием фтора, но минерализация их очень низкая ($<0,6$ г/л). В табл. 1 это точки 2 и 16. Анализ таких фактов

показывает, что в первом случае это связано с высоким содержанием в термах сульфат-иона, который резко повышает соленость последних, но не влияет на содержание в них фтора. Во втором случае высокие содержания фтора в термах связаны с очень низкими значениями в них кальция.

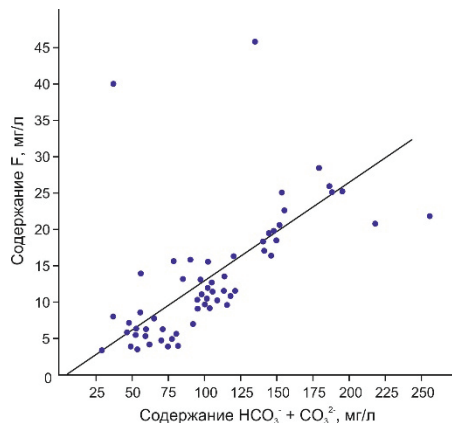


Рис. 4. Зависимость содержаний фтора от суммы карбонатных анионов

Fig. 4. Dependence of fluorine content on carbonate anions sum

Анализ связей содержаний фтора с pH (рис. 3) также показывает наличие сложной зависимости

между этими параметрами. Так, невысокие содержания фтора наблюдаются в термах как с низкими значениями pH (<7,5), так и высокими (pH > 9,0). В то же время аномальные его содержания (>40 мг/л) имеют место и в сильнощелочных термах с pH >9,0. Имеющиеся данные показывают, что дело не только в солености терм и значениях pH, но и в содержаниях карбонатных ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) анионов (рис. 4). С ростом последних растут и содержания фтора в термах, хотя и в этом случае имеют место исключения. Опять из наблюдаемой зависимости выбиваются две точки (2 и 16) с высокими содержаниями фтора и две с наиболее высокими концентрациями карбонатных ионов. В табл. 1 это точки 17 и 21, в которых содержания фтора хотя и повышены, но не пропорционально содержанию карбонатных ионов.

Чтобы разобраться в природе наблюдаемых отклонений, рассмотрим характер термодинамического равновесия азотных терм с некоторыми минералами вмещающих пород.

Равновесие азотных терм с ведущими минералами вмещающих пород

Такое равновесие мы рассчитывали с использованием компьютерной программы HydroGeo. При этом для выяснения характера равновесия раство-

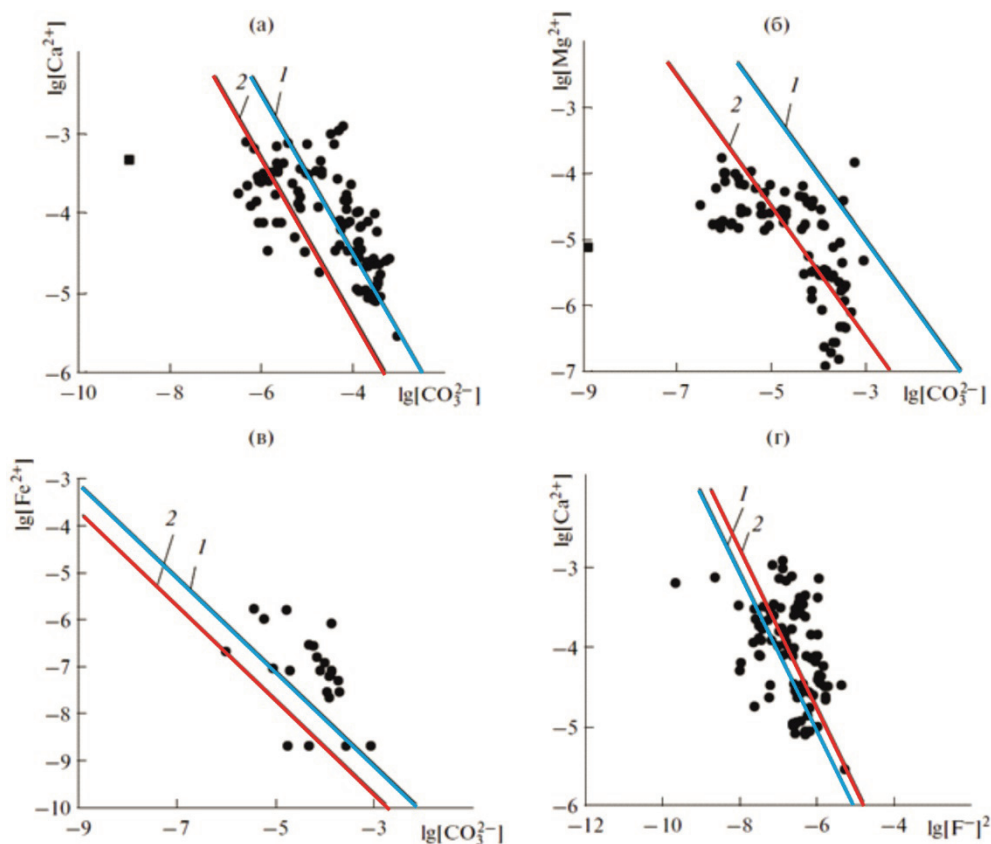


Рис. 5. Диаграммы равновесия азотных терм с кальцитом (а), магнезитом (б), сидеритом (в) и флюоритом (г) при 25 °C (линия 1) и 100 °C (линия 2)

Fig. 5. Diagrams of nitric thermal waters equilibrium with calcite (a), magnesite (б), siderite (в) and fluorite (г) at 25 °C (line 1) and 100 °C (line 2)

ра к отдельным минералам мы использовали широко применяемую методику построения полей устойчивости минералов [27]. Расчеты проводились для температур 25 и 100 °C.

Полученные результаты показали, что подавляющая часть азотных терм насыщена к кальциту, магнезиту, сидериту и флюориту (рис. 5). В связи с тем, что растворимость карбонатов с повышением температуры уменьшается, мы считаем, что равновесие с карбонатами имеет место по всему геологическому разрезу.

Равновесие нарушается только при их подъеме к дневной поверхности, охлаждении и разбавлении пресными подземными водами. Аналогичный вывод по другим данным получен и в работе [28].

Но самые, пожалуй, любопытные факты состоят в том, что подавляющая часть изученных терм оказывается равновесной с довольно редким по распространению рудообразующим минералом – флюоритом (рис. 5, з). Если учесть степень разбавления терм на выходе, то доля точек, в которых наблюдается равновесие с этим минералом, вырастет еще больше. Этот факт сам по себе является весьма любопытным и заслуживает пристального внимания. Таким же необычным является равновесие терм и с алюмосиликатными минералами (рис. 6), которые составляют основу вмещающих пород региона [15]. Особенность наблюдаемого равновесия состоит в том, что азотные термы равновесны не только с каолинитом, монтмориллонитом, илли-

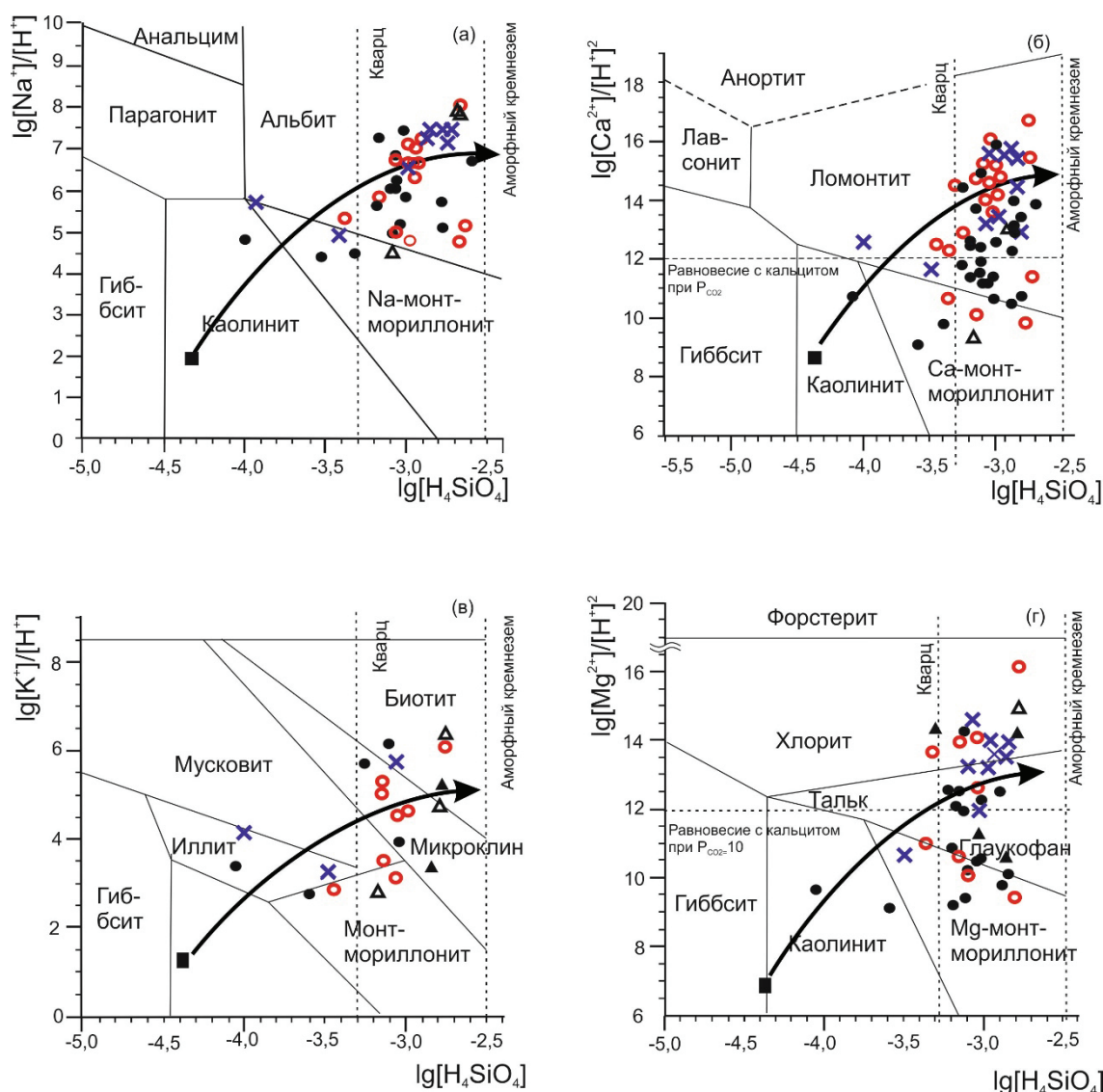


Рис. 6. Равновесие азотных терм Байкальской рифтовой зоны с алюмосиликатными минералами: а) система $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 100 °C; б) система $\text{HCl--H}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ при 100 °C; в) система $\text{HCl--H}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--SiO}_2$ при 100 °C; г) система $\text{HCl--H}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2$ при 60 °C (черным квадратом обозначены атмосферные осадки, условные обозначения на рис. 2)

Fig. 6. Equilibrium of nitric thermal waters of Baikal rift zone with aluminosilicate minerals: а) system $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ at 100 °C; б) system $\text{HCl--H}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ at 100 °C; в) system $\text{HCl--H}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--SiO}_2$ at 100 °C; г) system $\text{HCl--H}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2$ at 60 °C (the black square is atmospheric precipitations; the legend is in the fig. 2)

том, но и такими экзотическими минералами, как альбит, ломонит, тальк, хлорит, мусковит, биотит, микроклин, глаукофан [15, 29] и др., которые на рис. 6 не показаны. Говоря другими словами, здесь мы имеем дело с набором минералов гидротермального происхождения, которые формируются при повышенных температурах в условиях щелочной среды.

В предыдущих наших работах [14, 15] показано, что генетически азотные термы относятся к инфильтрационным, поскольку изотопный состав Н и О ложится вдоль местной метеорной линии. Иначе говоря, вода атмосферного генезиса при благоприятных геологических условиях, медленно инфильтруясь в глубокие горизонты земной коры, проходит достаточно длинный путь по горным породам, с которыми она неравновесна и которые она непрерывно растворяет. Накапливая в растворе различные химические элементы, раствор последовательно достигает равновесия с целым комплексом вторичных минералов, которые и формируются в этих конкретных условиях. При этом один вторичный минерал сменяется другим по мере изменения состава водного раствора, который, в свою очередь, меняется из-за непрерывного растворения тех минералов, с которыми он неравновесен. Подчеркнем также, что каждый ведущий элемент (Са, Mg, Na, K, Fe, Si, Al) формирует свой алюмосиликатный минерал (рис. 6). Все это делает состав вторичных продуктов достаточно разнообразным, а состав воды – непрерывно меняющимся.

Таким образом, равновесие азотных терм с горными породами носит сложный равновесно-неравновесный характер. Вода всегда неравновесна с группой минералов магматического генезиса, которые она постоянно растворяет, но одновременно она равновесна с другой группой минералов, которые она поэтому формирует. Но с течением времени состав воды меняется и это обстоятельство определяет этапность вторичного минералообразования. Поэтому каждый этап взаимодействия отличается своим собственным набором аутигенных минералов. При этом формирующиеся вторичные минералы служат геохимическим барьером для тех химических элементов, которые формируют каркас кристаллической решетки аутигенного минерала. Содержания таких элементов в растворе не растут, и это служит важнейшим фактором их дифференциации в процессе взаимодействия воды с горными породами.

В последние годы достигнуты важные экспериментальные результаты по растворению водой эндогенных алюмосиликатов. Установлено, что практически с первых моментов растворения в системе формируются вторичные минералы, которые связывают те или иные элементы, т. е. наряду с растворением одних минералов идет формирование и новых вторичных продуктов. Такой механизм взаимодействия воды с алюмосиликатами иностранные ученые относят к категории dissolution-precipitation (растворение–осаждение) [30–33].

Этим открытием подтверждается давно разрабатываемое нами положение о равновесно-неравновесном характере системы вода – горная порода в целом [23, 24, 34]. Исключительно важно, что вода растворяет одни минералы, а формирует принципиально новые, накапливая предварительно химические элементы в растворе. Тем самым открыты новые механизмы аномального концентрирования отдельных химических элементов в природных водах или появилось решение проблемы так называемых избыточных элементов. В данном конкретном случае рост содержаний фтора контролируется высокими значениями pH, при которых содержания Ca^{2+} оказываются особенно низкими (табл. 1), что открывает простор для накопления фтора в растворе.

Равновесно-неравновесный характер системы вода–алюмосиликаты обеспечивает непрерывную геологически длительную ее эволюцию, которая не зависит ни от каких внешних факторов, а определяется только внутренними свойствами самой системы [35, 36]. Результатом эволюции такой системы являются все осадочные породы, многочисленные геохимические типы вод и характер геохимической среды, т. е. весь окружающий мир. Этот вторичный мир формируется в результате важнейшего процесса – перераспределения химических элементов между существующими и возникающими образованиями в окружающем нас мире. Непрерывно одни элементы переходят в раствор, а другие из раствора в новые соединения. Тем самым в природе протекает грандиозный процесс разрыва химических связей в одних соединениях, но их соединение в других. Важно, что этот процесс всегда протекает в водном растворе, который накапливает необходимое количество нужных элементов. Рассмотрим этот вопрос более подробно на примере фтора.

Вторичное минералообразование и природа высоких содержаний фтора в азотных термах

Обычно все термальные воды богаты фтором [1], но механизм накопления этого элемента до сих пор остается дискуссионным. Одни исследователи полагают, что источником фтора выступает мантия [8, 37], другие – горные породы [38]. Но поскольку механизм накопления элементов в растворе за счет горных пород не был ранее известен, то споры продолжались. Многие ученые до сих пор полагают, что источником фтора могут быть только минералы с аномально высоким содержанием этого элемента (мусковит, биотит, сепиолит и др.) или сам флюорит [16–19, 39–45]. Но очень часто таких минералов в системе не оказывалось, а высокие содержания фтора в подземных водах имеют место, что не находило вразумительного объяснения.

По новой концепции источником всех избыточных элементов, включая и фтор, выступают обычные эндогенные алюмосиликаты, с которыми водный раствор неравновесен [24, 46, 47]. В процессе непрерывного растворения одних минералов и ос-

аждения других в природном растворе происходит постоянное изменение соотношения между химическими элементами относительно растворяемых минералов. Так, содержания Са, Fe и Mg, которые связываются вторичными карбонатами, в азотных термах остаются низкими (табл. 1) Это же касается Si, Al, K, Na, которые связываются разными фазами, но не полностью, и поэтому частично продолжают расти, если этому позволяет геохимическая среда.

Другое дело фтор. Даже если в системе нет высокофтористых минералов (флюорита, слюд и др.), этот элемент растет в растворе, поскольку он в качестве изоморфных примесей имеется во всех эндогенных алюмосиликатах. Такой рост будет продолжаться до насыщения воды флюоритом по реакции



константа которой при 50 °С равна $10^{-2,9}$. Из этой реакции и ее константы следует, что при снижении содержания иона Ca^{2+} в растворе концентрации F^- в нем могут расти. Поскольку Ca^{2+} связывается кальцитом и другими минералами (ломонтит, Са-монтмориллонит, доломит) и его содержания остаются невысокими, фтор получает возможность накапливаться в термах и, достигая равновесия с флюоритом (рис. 4), формировать последний, что мы и наблюдаем в Забайкалье.

Следовательно, за геологически длительное время в результате растворения термами эндогенных алюмосиликатов и связывания Са вторичными минералами в растворе содержания F всегда будут высокими и появляется возможность образования флюорита [48], но это не значит, что последний выступает источником фтора. Все как раз наоборот: раствор формирует флюорит. Говоря иначе, на некотором этапе развития системы вода–порода наступает момент ее перехода в новое состояние: какой-то конкретный минерал (флюорит), который до этого момента растворялся, на новой стадии начинает формироваться. *Начинается новый рудогенерирующий этап в эволюции системы, когда вода не растворяет, а формирует флюорит* [15, 24]. Это принципиально новый вывод, который вытекает из иного подхода к рассмотрению механизмов взаимодействия воды с горными породами.

При этом важно подчеркнуть, что в рудообразующем растворе концентрируются элементы не те, которых много в исходной горной породе, а те, которых мало. Фтор в этом плане представляет убедительный пример, поскольку его кларк в основных породах равен всего 0,04 %, а в ультраосновных – всего 0,01 %. Во флюорите же его содержания составляют около 50 %. И все это результат концентрирующей функции воды.

Таким образом, загадка избыточных элементов в подземных водах раскрывает свои тайны. Эти элементы – продукт эволюции системы В.И. Вернадского вода–порода–газ–органическое вещество [49]. Поэтому мы присоединяемся к мнению К.В. Крауускопфа [38], что горные породы могут выступать источниками рудообразующих элемен-

тов, но только на определенной стадии эволюции этой системы [50].

Итак, в природе непрерывно протекает процесс взаимодействия воды с минералами горных пород. Вода растворяет неравновесные с нею минералы и концентрирует подвижные в конкретных условиях среды элементы. Такое концентрирование продолжается до насыщения раствора каким-либо рудообразующим минералом. С этого момента система переходит на новый режим эволюции – режим рудообразования. Источниками рудообразующих элементов выступают обычные горные породы, содержащие такой рудообразующий элемент в фоновых или кларковых содержаниях. Главным фактором в этом случае выступает время взаимодействия воды с горными породами. Оно должно быть достаточным для накопления рудообразующего элемента в растворе до необходимого уровня, обеспечивающего образование рудного минерала или до достижения системой этапа рудообразования и его сохранения в течение геологически длительного времени. Такие системы в земной коре развиты крайне широко, но они до сих пор даже не выделяются, хотя обоснованы более 20 лет назад [24, 46].

Выводы

1. Развитые в земной коре необычные по составу азотные термы образуют с горными породами уникальную равновесно-неравновесную систему, эволюция которой протекает в условиях, когда подавляющая часть заимствованных из вмещающих пород химических элементов непрерывно связывается образующимися в этих условиях разнообразными вторичными минералами, включая рудные.
2. Динамически равновесная система, сформированная в условиях дефицита кислот при pH до 9–10, определяет относительно быстрое осаждение карбонатных минералов и обеспечивает низкое содержание Са, Mg, Fe и др. элементов в азотных термах, что способствует накоплению в них фтора.
3. По мере эволюции системы вода–порода соотношение избыточных и дефицитных элементов в термах меняется, что обеспечивает смену состава вторичных минералов, включая рудные.
4. Накопление фтора в растворе протекает в течение всего времени взаимодействия азотных терм с вмещающими эндогенными алюмосиликатами и продолжается после его насыщения флюоритом. Но начиная с момента насыщения система переходит на новый (флюоритообразующий) этап своего развития, который продолжается в течение всего времени взаимодействия воды с горными породами.
5. В каждой геологической системе вода–порода имеется рудообразующий этап, но он не всегда реализуется из-за изменения геолого-гидрогеологических условий в регионе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 17-17-01158

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басков Е.А., Суриков С.Н. Гидротермы Земли. – Л.: Недра, 1989. – 245 с.
2. Ármannsson H. The fluid geochemistry of Icelandic high temperature geothermal areas // *Applied Geochemistry*. – 2016. – V. 66. – P. 14–64.
3. The geochemistry of trace elements in geothermal fluids, Iceland / H. Kaasalainen, A. Stefánsson, N. Giroud, S. Arnórsson // *Applied Geochemistry*. – 2015. – V. 62. – P. 207–223.
4. Copper-arsenic decoupling in an active geothermal system: a link between pyrite fluid composition / D. Tardani, M. Reich, A.P. Deditius, S. Chrysosoulis, P. Sánchez-Alfaro, J. Wragge, M.P. Roberts // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2017. – V. 204. – P. 179–204.
5. Chemistry of hot springs along the Eastern Lau Spreading Center / M.J. Mottl, J.S. Seewald, C.G. Whet, M.K. Tivey, P.J. Michael, G. Proskurowski, T.M. McCollom, E. Reeves, J. Sharkey, C.F. You, L.-H. Chan, T. Pichler // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – V. 75. – Iss. 4. – P. 1013–1038.
6. Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. – М.: Изд-во ЦНИИКФ, 1968. – 120 с.
7. Gemici U., Filiz S. Hydrochemistry of the Cesme geothermal area in western Turkey // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2001. – V. 110. – P. 171–187.
8. Ломоносов И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. – Новосибирск: Наука, 1974. – 168 с.
9. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеце В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: Наука, 2012. – 672 с.
10. Alçiçek H., Bülbül A., Alçiçek M.C. Hydrogeochemistry of the thermal waters from the Yenice Geothermal Field (Denizli Basin, Southwestern Anatolia, Turkey) // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2016. – V. 309. – P. 118–138.
11. Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. – Владивосток: Дальнаука, 2003. – 216 с.
12. Лунина О.В., Гладков А.С., Неведрова Н.Н. Рифтовые впадины Прибайкалья: тектоническое строение и история развития. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2009. – 316 с.
13. Ульезтуева И.Д., Хахинов В.В. Гидрохимическая характеристика минеральных источников юго-западного Забайкалья // *Водные Ресурсы*. – 2011. – Т. 38 – № 5. – С. 585–592.
14. Гидрогеохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны / А.М. Плюсин, Л.В. Замана, С.Л. Шварцев, О.Г. Токаренко, М.К. Чернявский // *Геология и геофизика*. – 2013. – Т. 54. – № 5. – С. 647–664.
15. Equilibrium of nitrogen-rich spring waters of the Baikal rift zone with host rock minerals as a basis for determining mechanisms of their formation / S.L. Shvartsev, L.V. Zamana, A.M. Plyusnin, O.G. Tokarenko // *Geochemistry International*. – 2015. – V. 53. – № 8. – P. 713–725.
16. Das D.K. Incidence of high fluoride in deep groundwater in Betwa basin, Madhya Pradesh, Central India // *Records of the Geological Survey of India*. – 1985. – V. 116. – № 2. – P. 23–30.
17. Deng Y., Nordstrom D.K., McCleskey R.B. Fluoride geochemistry of thermal waters in Yellowstone National Park: I. Aqueous fluoride speciation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – V. 75. – № 16. – P. 4476–4489.
18. Seelig U., Bucher K. Halogens in water from the crystalline basement of the Gotthard rail base tunnel (central Alps) // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2010. – V. 74. – № 9. – P. 2581–2595.
19. Замана Л.В. Фтор в азотных термах Забайкалья // *Геология и геофизика*. – 2000. – Т. 41. – № 11. – С. 1575–1581.
20. Kokubu N. Fluorine content in natural waters // *Bull. Univ. Elec.-Commun.* – 198. – V. 1. – № 1. – P. 173–177.
21. Минералого-геохимические особенности бактериальных матов и травертинов термального источника Хойто-Гол (Восточные Саяны) / С.Л. Татаринев, Л.И. Яловик, Е.С. Кашкак, Э.В. Данилова, Е.А. Хромова, В.В. Хахинов, Б.Б. Намсараев // *Геология и геофизика*. – 2017. – Т. 58. – № 1. – С. 60–73.
22. Газонефтяные флюиды в формировании травертинов Байкальской рифтовой зоны / С.Л. Татаринев, Л.И. Яловик, Т.Г. Шумилова, С.В. Канакин // *Доклады академии наук*. – 2016. – Т. 469. – № 1. – С. 78–81.
23. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth // *Geochemistry International*. – 2008. – V. 46. – Iss. 13. – P. 1285–1398.
24. Шварцев С.Л. Геологическая система «вода–порода» // *Вестник РАН*. – 1997. – Т. 67. – № 6. – С. 518–524.
25. Plyusnin A.M., Chernyavskii M.K., Posokhov V.F. Formation conditions of hydrotherms in the Barguzin basin, Cisbaikalia, from data of trace-element and isotopic compositions // *Geokhimiya*. – 2008. – № 10. – P. 1063–1072.
26. Замана Л.В. О происхождении сульфатного состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны // *Доклады академии наук*. – 2000. – Т. 372. – № 3. – С. 361–363.
27. Garrels R.M., Christ C.L. *Solutions, Minerals, and Equilibria*. – New York: Harper and Row, 1965. – 368 p.
28. Tokarenko O.G., Zippa E.V. Modeling results of calcium-containing minerals precipitation in the alkaline hydrotherms of Baikal Rift Zone: calcite and dolomite // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2015. – V. 27. – 6 p.
29. Замана Л.В. Кальциевые минеральные равновесия азотных терм Байкальской рифтовой зоны // *Геохимия*. – 2000. – № 11. – С. 1159–1164.
30. Putnis A. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms // *Mineralogical Magazine*. – 2002. – V. 66. – P. 689–708.
31. Helmann R., Penisson J.-M., Hervig R.L. An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-reprecipitation // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2003. – V. 30. – P. 192–197.
32. Coupled alkali-feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems: 1. New experiments at 200 °C and 300 bars / Q. Fu, H. Konishi, H. Xu, W.E. Seyfried Jr., C. Zhu // *Chem. Geo.* – 2009. – V. 258. – № 3–4. – P. 125–135.
33. Montes-Hernandez G., Findling N., Renard F. Dissolution-precipitation reactions controlling fast formation of dolomite under hydrothermal conditions // *Applied Geochemistry*. – 2016. – V. 73. – P. 169–177.
34. Shvartsev S.L. Interaction of water with aluminosilicate rocks: review // *Soviet Geol. and Geoph.* – 1991. – V. 32. – № 12. – P. 13–37.
35. Shvartsev S.L. The internal evolution of the water-rock geological system // *Herald of the Russian Academy of Sciences*. – 2012. – V. 82. – № 2. – P. 134–142.
36. Shvartsev S.L., Wang Y.G. Geochemistry of sodic waters in the Datong intermountain basin, Shanxi Province, northwestern China // *Geochemistry International*. – 2006. – V. 44. – Iss. 10. – P. 1015–1026.
37. Булаев К.Б. Геохимические аспекты экспериментального флюоритообразования // *Геология рудных месторождений*. – 1992. – № 5. – С. 57–72.
38. Krauskopf K.B. Source rocks for metal-bearing fluids in Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits // Ed. by H.L. Barnes. – New York: Holt-Rinehart and Winston, 1967. – P. 1–33.
39. Крупенин М.Т., Прохаска В., Ронкин Ю.Л. Природа фтора и рудообразующих растворов флюоритового месторождения Су-

- ран (Башкирский мегантиклинорий) по данным изучения лантаноидов, флюидных включений и Sr–Nd систематики // Литосфера. – 2012. – № 5. – С. 126–144.
40. Tsurumaki M., Sakuramoto Y. Origin of high content of fluorines in groundwaters of region Kinki, Japan // Journal of Japanese Association of Hydrological Sciences. – 1985. – V. 27. – Iss. 1. – P. 1–16.
41. Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India / G. Jacks, P. Bhattacharya, V. Chaudhary, K.P. Singh // Applied Geochemistry. – 2005. – V. 20. – Iss. 2. – P. 221–228.
42. Abe K. Fluoride ion content of the hot spring waters in the central and southern parts of the Kii peninsula, Wakayama Prefecture // Japan. Bull. of the Geol. Sur. of Jap. – 1986. – V. 37. – № 9. – P. 479–489.
43. Origin of high fluorine in groundwater in the North Gujarat – Cambay region, India / S.K. Gupta, R.D. Deshpande, M. Agarwal, B.R. Raval // Hydrogeology Journal. – 2005. – V. 13. – Iss. 4. – P. 596–605.
44. Origin of fluorine in mineral waters of bujanovac Valley (Serbia, Europe) / O. Kruni, S. Parli, D. Polomi, M. Jovanovi, S. Eri // Geochemistry. – 2013. – V. 51. – Iss. 3. – P. 205–220.
45. Fluid-rock interactions in a geothermal rotliegend/permo-carboniferous reservoir (North German Basin) / S. Regenspurg, E. Feldbusch, B. Norden, M. Tichomirow // Applied Geochemistry. – 2016. – V. 69. – P. 12–27.
46. Shvartsev S.L. Ore generating processes in the evolution of the water–rock system // Geology of Ore deposits. – 1994. – V. 36. – Iss. 3. – P. 261–270.
47. Shvartsev S.L. Self-organizing abiogenic dissipative structures in the geologic history of the earth // Earth Sci. Frontiers. – 2009. – V. 16. – № 6. – P. 257–275.
48. Noble gas, CFC and other geochemical evidence for the age and origin of the bath thermal waters, UK / W.M. Edmunds, W.G. Darling, R. Purtschert, A.C. Alvarado José // Applied Geochemistry. – 2014. – V. 40. – P. 155–163.
49. Вернадский В.И. История природных вод. – М.: Наука, 2003. – 751 с.
50. Shvartsev S.L. Where did global evolution begin? // Her. Russ. Acad. of Sci. – 2010. – V. 80. – № 2. – P. 173–182.

Поступила 10.11.2017 г.

Информация об авторах

Шварцев С.Л., доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеологии Национального исследовательского Томского политехнического университета; главный научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН.

UDC 551.23:550.46

MECHANISMS OF FLUORINE ACCUMULATION IN NITRIC THERMAL WATERS

Stepan L. Shvartsev^{1,2},

gige_ignd@mail.ru, tomsk@ipgg.sbras.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.² Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
4, Akademicheskiiy avenue, Tomsk, 634021, Russia.

Nitric thermal waters attract attention of scientists due to extraordinary composition: the water, infiltrating from the surface to the depth of 3–5 km of the Earth, heated up to 80–100 °C, and again appearing on the surface, is almost fresh. Its salinity is usually below 0,5 g/l, sometimes it is only 0,2–0,3 g/l. Together with this, in case of low salinity, the water has many elements in anomalously high concentrations, which are called redundant ones. Among these elements, there is Si, Na and F. Mechanisms of their accumulation remain unclear.

The main aim of the study is to determine the main peculiarities of the nitric thermal waters composition in Transbaikalia region, their equilibrium with leading minerals of water-bearing rocks, and based on this information to study the accumulation mechanisms of redundant elements, including fluorine.

The methods: thermodynamic calculations of thermal water equilibrium with main minerals, isotopic methods of its origin estimation and statistic methods of data analysis.

The results. The paper introduces the data on chemical composition of the nitric thermal waters of Baikal Rift Zone. It is shown that the behavior of sulfate and carbonate ions in hydrothermal systems is different, which indicates that they are of two different origins. The studied thermal waters are of five chemical types formed in different geological conditions. Special attention is given to the thermal water equilibrium with basic minerals of water-bearing rocks, as well as their authigenic residuation. It was determined that thermal waters constantly dissolve endogenous aluminosilicates, accumulate chemical elements in solution, and form the secondary minerals of different composition after the equilibrium achievement. Together with this, a part of elements, including fluorine, is concentrated in the solution and becomes redundant elements. As calcium is connected by calcite, fluorine is concentrated in thermal waters quite long and, only after achieving the equilibrium with fluorite, precipitates from solution in the relevant form.

Key words:

Nitric thermal waters, thermodynamic equilibrium, redundant elements, hydrogeochemistry of fluorine, water–rock system evolution.

The research was financially supported by the RSF grant no. 17–17–01158.

REFERENCES

1. Baskov E.A., Surikov S.N. *Gidrotermi zemli* [Hydrotherms of the earth]. Leningrad, Nedra Publ., 1989. 245 p.
2. Ármannsson H. The fluid geochemistry of Icelandic high temperature geothermal areas. *Applied Geochemistry*, 2016, vol. 66, pp. 14–64.
3. Kaasalainen H., Stefánsson A., Giroude N., Arnórsson S. The geochemistry of trace elements in geothermal fluids, Iceland. *Applied Geochemistry*, 2015, vol. 62, pp. 207–223.
4. Tardani D., Reich M., Deditius A.P., Chrysosoulis S., Sánchez-Alfaro P., Wrage J., Roberts M.P. Copper-arsenic decoupling in an active geothermal system: a link between pyrite fluid composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, vol. 204, pp. 179–204.
5. Mottl M.J., Seewald J.S., Whet C.G., Tivey M.K., Michael P.J., Proskurowski G., McCollom T.M., Reeves E., Sharkey J., You C.-F., Chan L.-H., Pichler T. Chemistry of hot springs along the Eastern Lau Spreading Center. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, vol. 75, Iss. 4, pp. 1013–1038.
6. Barabanov L.N., Disler V.N. *Azotnye termi SSSR* [Nitric hydrotherms in the USSR]. Moscow, Geominvod Publ., 1968. 120 p.
7. Gemici U., Filiz S. Hydrochemistry of the Cesme geothermal area in western Turkey. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2001, vol. 110, pp. 171–187.
8. Lomonosov I.S. *Geokhimiya i formirovanie sovremennykh gidroterm Baykalskoy riftovoy zony* [Geochemistry and Formation of Present-Day Hydrotherms in the Baikal Rift Zone]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1974. 168 p.
9. Kraynov S.R., Ryzhenko V.M., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of ground waters. Theoretical, applied and environmental aspects]. Moscow, Nauka Publ., 2012. 672 p.
10. Alçiçek H., Bülbül A., Alçiçek M. C. Hydrogeochemistry of the thermal waters from the Yenice Geothermal Field (Denizli Basin, Southwestern Anatolia, Turkey). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2016, vol. 309, pp. 118–138.
11. Chudaev O.V. *Sostav i usloviya obrazovaniya sovremennykh gidrotermalnykh sistem Dalnego Vostoka Rossii* [Composition and formation conditions of present-day hydrothermal systems in the Russian Far East]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2003. 16 p.
12. Lunina O.V., Gladkov A.S., Nevedrova N.N. *Riftovye vpadiny pri-baykalya: tektonicheskoe stroenie i istoriya razvitiya* [Rift basins in Cisbaikalia: Tectonic Structure and Evolution]. Novosibirsk, Geo Publ., 2009. 316 p.
13. Ulzetueva I.D., Khakhinov V.V. *Gidrokhimicheskaya kharakteristika mineralnykh istochnikov yugo-zapadnogo zabaykalya* [Hydrochemical characteristic of mineral springs in Southwestern Transbaikalia]. *Vodnye resursy*, 2011, vol. 38, Iss. 5, pp. 585–592.
14. Plyusnin A.M., Zamana L.V., Shvartsev S. L., Tokarenko O.G., Chernyavskii M.K. Hydrogeochemical peculiarities of the composition of nitric thermal waters in the Baikal rift zone. *Russian Geology and Geophysics*, 2013, vol. 54, Iss. 5, pp. 647–664. In Rus.
15. Shvartsev S.L., Zamana L.V., Plyusnin A.M., Tokarenko O.G. Equilibrium of nitrogen – rich spring waters of the Baikal rift zone with host rock minerals as a basis for determining mechanisms of their formation. *Geochemistry International*, 2015, vol. 53, no. 8, pp. 713–725.

16. Das D.K. Incidence of high fluoride in deep groundwater in Betwa basin, Madhya Pradesh, Central India. *Records of the Geological Survey of India*, 1985, vol. 116, no. 2, pp. 23–30.
17. Deng Y., Nordstrom D.K., McCleskey R.B. Fluoride geochemistry of thermal waters in Yellowstone National Park: I. Aqueous fluoride speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, vol. 75, no. 16, pp. 4476–4489.
18. Seelig U., Bucher K. Halogens in water from the crystalline basement of the Gotthard rail base tunnel (central Alps). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, vol. 74, no. 9, pp. 2581–2595.
19. Zamana L.V. Ftor v azotnykh termakh Zabaykalya [Fluorine in the nitric thermal waters of Transbaikalia]. *Russian Geology and Geophysics*, 2000, vol. 41, Iss. 11, pp. 1575–1581.
20. Kokubu N. Fluorine content in natural waters. *Bull. Univ. Elec. Commun.*, 1988, vol. 1, no. 1, pp. 173–177.
21. Tatarinov A.V., Yalovik L.I., Kashkak E.S., Danilova E.V., Khromova E.A., Khakhinov V.V., Namsaraev B.B. Mineralogical and geochemical features of bacterial mats and travertines of the Khoito-Gol thermal spring (East Sayan). *Russian Geology and geophysics*, 2017, vol. 58, Iss. 1, pp. 47–58. In Rus.
22. Tatarinov A.A., Yalovik L.I., Kanakin S.V., Shumilova T.G. Gas-oil fluids in the formation of travertines in the Baikal rift zone. *Doklady Earth Sciences*, 2016, vol. 469, Iss. 1, pp. 686–689. In Rus.
23. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth. *Geochemistry International*, 2008, vol. 46, Iss. 13, pp. 1285–1398.
24. Shvartsev S.L. Geologicheskaya Sistema «voda–poroda» [Water–rock geological system]. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 1997, vol. 6, pp. 518–524.
25. Plyusnin A.M., Chernyavskii M.K., Posokhov V.F. Formation conditions of hydrotherms in the Barguzin basin, Cisbaikalia, from data of trace-element and isotopic compositions. *Geochemistry*, 2008, no. 10, pp. 1063–1072.
26. Zamana L.V. O proiskhozhdenii sulfatnogo sostava azotnykh term Baykalskoy riftovoy zony [Origin of sulfate composition of nitric thermal waters in the Baikal rift zone]. *Doklady Earth Sciences*, 2000, vol. 372, pp. 721–723.
27. Garrels R.M., Christ C.L. *Solutions, minerals, and equilibria*. New York, Harper and Row, 1965. 368 p.
28. Tokarenko O.G., Zippa E.V. Modeling results of calcium-containing minerals precipitation in the alkaline hydrotherms of Baikal rift zone: calcite and dolomite. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2015, vol. 27, 6 p.
29. Zamana L.V. Kaltsiyeve mineralnye ravnovesiya azotnykh term Baykalskoy riftovoy zony [Calcium mineral equilibria of nitrogen-bearing springs of the rift zone of Lake Baikal]. *Geochemistry International*, 2000, vol. 38, Iss. 11, pp. 1059–1064.
30. Putnis A. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineralogical Magazine*, 2002, vol. 66, pp. 689–708.
31. Helmann R., Penisson J.-M., Hervig R.L. An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-reprecipitation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2003, vol. 30, pp. 192–197.
32. Fu Q., Konishi H., Xu H., Seyfried Jr. W.E., Zhu C. Coupled alkali-feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems: 1. New experiments at 200 °C and 300 bars. *Chem. Geo.*, 2009, vol. 258, no. 3–4, pp. 125–135.
33. Montes-Hernandez G., Findling N., Renard F. Dissolution-precipitation reactions controlling fast formation of dolomite under hydrothermal conditions. *Applied Geochemistry*, 2016, vol. 73, pp. 169–177.
34. Shvartsev S.L. Interaction of water with aluminosilicate rocks. Review. *Soviet Geology and Geophysics*, 1991, vol. 32, Iss. 12, pp. 13–37.
35. Shvartsev S.L. The internal evolution of the water-rock geological system. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2012, vol. 82, no. 2, pp. 134–142.
36. Shvartsev S.L., Wang Y.G. Geochemistry of sodic waters in the Datong intermountain basin, Shanxi Province, northwestern China. *Geochemistry International*, 2006, vol. 44, Iss. 10, pp. 1015–1026.
37. Bulnaev K.B. Geokhimicheskie aspekty eksperimentalnogo flyuoritobrazovaniya [Geochemical aspects of experimental fluorite formation]. *Geology of Ore Deposits*, 1992, vol. 5, pp. 57–72.
38. Krauskopf K.B. *Source rocks for metal-bearing fluids in Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Ed. by H.L. Barnes. New York, Holt-Rinehart and Winston, 1967. pp. 1–33.
39. Krupenin M.T., Prochaska W., Ronkin Yu.L. Stages of fluorite development in the Suran deposit (Bashkirian Meganticlinorium, Russia) according to the study of REE, fluid inclusions and Sr-Nd systematics. *Lithosphere*, 2012, no. 5, pp. 126–144. In Rus.
40. Tsurumaki M., Sakuramoto Y. Origin of high content of fluorines in groundwaters of region Kinki, Japan. *Journal of Japanese Association of Hydrological Sciences*, 1985, vol. 27, Iss. 1, pp. 1–16.
41. Jacks G., Bhattacharya P., Chaudhary V., Singh K.P. Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India. *Applied Geochemistry*, 2005, vol. 20, Iss. 2, pp. 221–228.
42. Abe K. Fluoride ion content of the hot spring waters in the central and southern parts of the Kii peninsula, Wakayama Prefecture. *Japan. Bull. of the Geol. Sur. of Jap.*, 1986, vol. 37, no. 9, pp. 479–489.
43. Gupta S.K., Deshpande R.D., Agarwal M., Raval B.R. Origin of high fluorine in groundwater in the North Gujarat – Cambay region, India. *Hydrogeology Journal*, 2005, vol. 13, Iss. 4, pp. 596–605.
44. Kruni O., Parli S., Polomi D., Jovanovi M., Eri S. Origin of fluorine in mineral waters of bujanovac Valley (Serbia, Europe). *Geochemistry*, 2013, vol. 51, Iss. 3, pp. 205–220.
45. Regenspurg S., Feldbusch E., Norden B., Tichomirow M. Fluid-rock interactions in a geothermal rotliegend/permo-carboniferous reservoir (North German Basin). *Applied Geochemistry*, 2016, vol. 69, pp. 12–27.
46. Shvartsev S.L. Ore generating processes in the evolution of the water–rock system. *Geology of Ore deposits*, 1994, vol. 36, Iss. 3, pp. 261–270.
47. Shvartsev S.L. Self-organizing abiogenic dissipative structures in the geologic history of the earth. *Earth Sci. Frontiers*, 2009, vol. 16, no. 6, pp. 257–275.
48. Edmunds W.M., Darling W.G., Purtschert R., Alvarado José A.C. Noble gas, CFC and other geochemical evidence for the age and origin of the bath thermal waters, UK. *Applied Geochemistry*, 2014, vol. 40, pp. 155–163.
49. Vernadskiy V.I. *Istoriya prirodnikh vod* [The history of natural waters]. Moscow, Nauka Publ., 2003. 751 p.
50. Shvartsev S.L. Where did global evolution begin? *Her. Russ. Acad. of Sci.*, 2010, vol. 80, no. 2, pp. 173–182.

Received: 10 November 2017.

Information about the authors

Stepan L. Shvartsev, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University; chief researcher, Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences.

УДК 66.021

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЛОЯ УДАРНО-РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ НАСАДКИ В РЕЖИМЕ ОРОШЕНИЯ

Андреев Матвей Викторович¹,
nir@angtu.ru

Бальчугов Алексей Валерьевич¹,
balchug@mail.ru

Бадеников Артем Викторович¹,
rector@angtu.ru

Коробочкин Валерий Васильевич²,
vkorobochkin@tpu.ru

¹ Ангарский государственный технический университет,
Россия, 665835, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60.

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

Актуальность работы обусловлена отсутствием в научной литературе данных по гидродинамическим характеристикам новой высокоскоростной ударно-распылительной насадки, предназначенной для осуществления газожидкостных массообменных процессов. Гидродинамические характеристики насадки необходимы для надежного проектирования такого массообменного оборудования нефтехимических производств, как абсорберы, десорберы, ректификационные колонны.

Цель работы: экспериментально определить гидравлическое сопротивление и величину брызгоуноса на новой ударно-распылительной насадке при различных приведенных скоростях газа и плотностях орошения, и на основе полученных данных выполнить сравнение гидродинамических характеристик ударно-распылительной насадки с известными контактными устройствами.

Методы исследования: экспериментальное определение гидравлического сопротивления и величины брызгоуноса на орошаемой ударно-распылительной насадке, весовой метод определения брызгоуноса, инструментальное определение расходов газа и жидкости.

Результаты. Установлены экспериментальные зависимости гидравлического сопротивления и брызгоуноса в слое новой высокоскоростной ударно-распылительной насадки от приведенной скорости газа и плотности орошения, позволившие сформировать базу данных в широком диапазоне указанных параметров для сравнения эффективности работы насадок различного типа. Установлено, что для ударно-распылительной насадки наблюдается закономерность увеличения гидравлического сопротивления при возрастании приведенной скорости газа. Показано, что гидравлическое сопротивление ударно-распылительной насадки ниже сопротивления регулярной структурно-кольцевой насадки PSI в 2,5–8,1 раза и ниже сопротивления регулярной листовой рифленой насадки в 5,0–8,6 раза в соответствующих диапазонах приведенных скоростей газа. При приведенных скоростях газа 0,7–1,0 м/с гидравлические сопротивления ударно-распылительной насадки и рулонированной сетки соизмеримы. Показано, что ударно-распылительная насадка стабильно работает при повышенных нагрузках по газу, превышающих в 2,06–4,67 раза нагрузки по газу на известных насадках. Установлено, что зависимость брызгоуноса от плотности орошения для ударно-распылительной насадки носит экстремальный характер, при этом кривые брызгоуноса имеют два максимума. Возникновение максимумов брызгоуноса объясняется сменой гидродинамических режимов, характеризующихся различной интенсивностью распыления струй жидкости при взаимодействии с газом. Показано, что приведенная скорость газа, при которой начинается брызгоунос, на ударно-распылительной насадке в 2,90 раза выше, чем в полом распыливающем абсорбере, и в 2,16 раза выше, чем в аппарате с прямоточными контактными устройствами. При скоростях газа 3,48–4,00 м/с брызгоунос на ударно-распылительной насадке ниже брызгоуноса в полом распыливающем абсорбере до 2,6 раза. Низкий брызгоунос обеспечивает высокую эффективность массообменных процессов на ударно-распылительной насадке, что делает ее перспективной для использования в нефтехимической промышленности.

Ключевые слова:

Гидродинамика газо-жидкостных систем, ударно-распылительная насадка, гидравлическое сопротивление, брызгоунос, плотность орошения, приведенная скорость газа.

Введение

Одним из направлений совершенствования массообменного оборудования на нефтехимических производствах является увеличение поверхности массообмена и объемных коэффициентов массопередачи за счет увеличения скорости движения газа в насадочном слое [1, 2]. Увеличение скорости газа позволяет обеспечить высокую степень диспергирования фаз и их интенсивное взаи-

модействие [3]. Данный метод интенсификации массообменных процессов используется в новой высокоскоростной ударно-распылительной насадке, предложенной в патенте [4]. Конструкция и принцип действия насадки подробно описана в работе [5]. Насадка реализует ударно-распылительный принцип взаимодействия газа и жидкости при приведенных скоростях газа до 5 м/с. Экспериментальные исследования подтвердили высокую

массообменную эффективность новой насадки [5]. Для надежного проектирования массообменных аппаратов необходимо знать такие гидродинамические характеристики ударно-распылительной насадки, как гидравлическое сопротивление и брызгоунос [6], поскольку гидравлическое сопротивление оказывает влияние на эксплуатационные затраты по компримированию газа, подаваемого в колонну [7, 8], а брызгоунос влияет на массообменную эффективность насадки [9, 10]. Теоретически предсказать гидродинамические характеристики новой насадки не представляется возможным в связи с отсутствием надежных методов расчета [11, 12]. Для определения гидродинамических характеристик новой насадки требуется проведение экспериментальных гидродинамических исследований, что обуславливает актуальность данной работы.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты по определению гидродинамических характеристик слоя ударно-распылительной насадки выполнены на лабораторной установке, изображенной на рис. 1. Стенки слоя ударно-распылительной насадки – 1 (рис. 1, 2) выполнены из оргстекла для визуализации процесса. Высота слоя насадки составляет 0,85 м. Ширина слоя насадки 0,195 м, длина стороны ступени контакта составляет 0,055 м. Слой насадки состоит из 22 одинаковых последовательно соединенных ступеней контакта. Перфорированные перегородки между ступенями контакта выполнены из нержавеющей стали. Ширина щелей между двумя ступенями контакта для прохождения газа и жидкости составляет 0,006 м. Эквивалентный диаметр насадки составил 0,055 м, свободный объем – 0,82.

Гидравлическое сопротивление слоя насадки определяется с помощью микроманометра – 5 (рис. 1). Брызгоунос определяется весовым методом путем взвешивания жидкости, уловленной циклонами – 14, 15 на выходе газа из слоя насадки за определенный промежуток времени. Отвод газа в циклон – 14 осуществлялся непосредственно с верхней ступени контакта слоя насадки. В ходе экспериментов в качестве рабочих сред использовались воздух и вода. Эксперименты проводились при давлении в верхней части слоя насадки 1 ат и температуре 17 °С.

Проведена серия экспериментов, в ходе которой с заданным шагом изменялись расход воздуха и плотность орошения и определялось соответствующее значение перепада давления и брызгоуноса на слое насадки. В экспериментах расход воздуха менялся от 29,83 до 200,12 м³/ч (при рабочих условиях), плотность орошения – от 0 до 159,39 м³/м²·ч.

Методика проведения эксперимента на сухом слое насадки состоит в следующем. Включается газодувка – 2 (рис. 1). Регулирование расхода воздуха осуществляется с помощью встроенной в газодувку – 2 заслонки. Расход воздуха (м³/с) определяется на основании показаний микроманометра –

4, установленного на трубке Пито–Прандтля, по уравнению из работы [13]:

$$V_B = S\alpha \left(\frac{20k_p \Delta p_{10} k_T k_{\Pi}}{\rho_B} \right)^{0,5},$$

где S – площадь поперечного сечения потока, м²; α – коэффициент поля скоростей; k_p – коэффициент учета плотности спирта в микроманометре; Δp_{10} – показания микроманометра на трубке Пито–Прандтля при расстоянии от оси трубы до точки измерения, равном 10 мм, мм. спирт. ст.; k_T – поправочный коэффициент в формуле расчета расхода воздуха по показаниям микроманометра на трубке Пито–Прандтля; k_{Π} – коэффициент наклона трубки спиртового микроманометра; ρ_B – плотность воздуха при рабочих условиях, кг/м³.

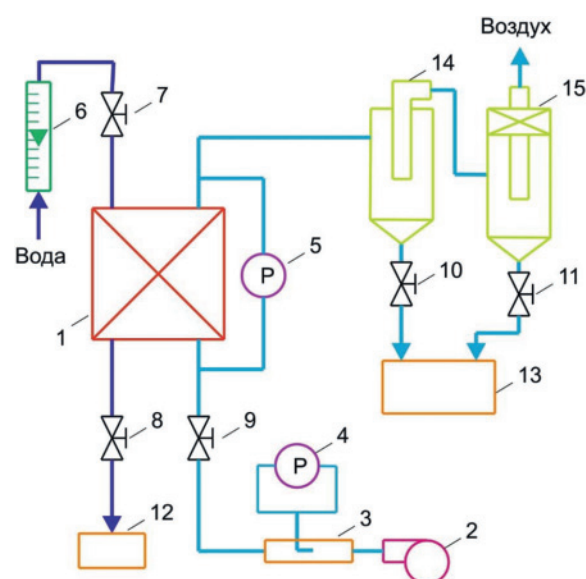


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – слой насадки; 2 – газодувка; 3 – труба с трубкой Пито–Прандтля; 4, 5 – микроманометр; 6 – ротаметр; 7–11 – вентили; 12, 13 – ёмкости; 14, 15 – циклоны

Fig. 1. Scheme of laboratory plant: 1 is the layer of the packing; 2 is the gas blower; 3 is the Pitot–Prandtl tube; 4, 5 is the micromanometer; 6 is the rotameter; 7–11 are the valves; 12, 13 are the capacities; 14, 15 are the cyclones

Проведена серия экспериментов, в ходе которой ступенчато меняется расход воздуха и фиксируется соответствующее значение перепада давления в слое насадки.

Методика проведения экспериментов по определению гидравлического сопротивления и брызгоуноса на орошаемом слое насадки состоит в следующем. С помощью газодувки – 2, микроманометра – 4 и вентилей – 9 (рис. 1) устанавливается заданный расход воздуха. Далее подается орошение на слой насадки – 1 (рис. 1, 2) с заданным начальным расходом. Фиксируются показания микроманометра – 5, установленного на слое насадки – 1. Величина брызгоуноса определяется весовым методом. Далее с заданным шагом меняется расход воды с помощью вентилей – 7 и фиксируются соот-

ветствующие значения перепада давления в слое насадки – 1 и значение брызгоуноса. После этого меняется расход газа, и серия экспериментов повторяется. В результате экспериментов получена база данных по гидравлическому сопротивлению и брызгоуносу на орошаемом слое новой ударно-распылительной насадки.

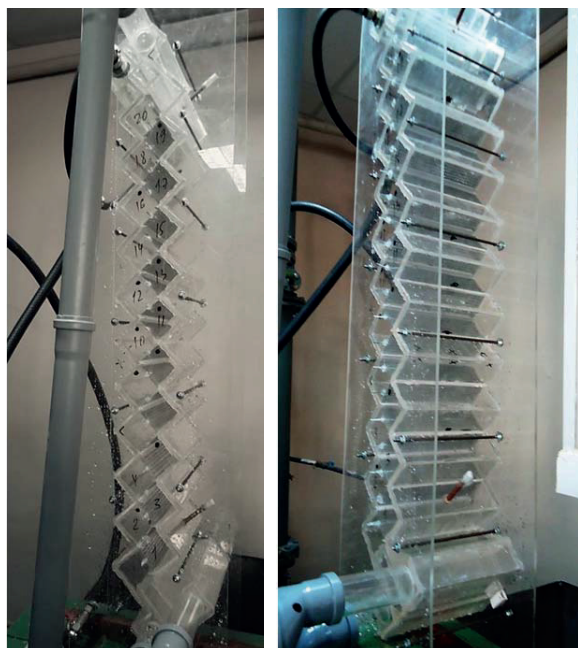


Рис. 2. Фотографии слоя ударно-распылительной насадки

Fig. 2. Photos of the shock-spray packing layer

Результаты экспериментального определения гидравлического сопротивления слоя ударно-распылительной насадки представлены на рис. 3, 4. Зависимость гидравлического сопротивления слоя насадки от плотности орошения при различных приведенных скоростях газа представлена на рис. 3.

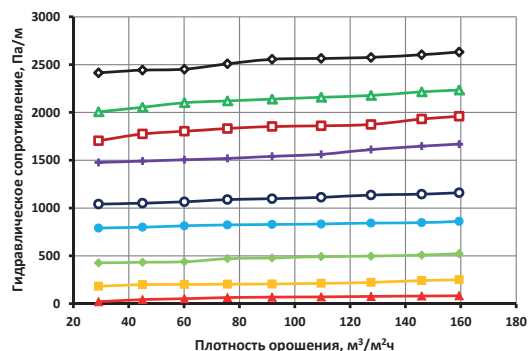


Рис. 3. Зависимость гидравлического сопротивления орошаемого слоя ударно-распылительной насадки от плотности орошения. Приведенная скорость газа (м/с): 1 – 0,70; 2 – 1,21; 3 – 1,56; 4 – 2,09; 5 – 2,70; 6 – 3,48; 7 – 3,82; 8 – 4,12; 9 – 4,67

Fig. 3. Dependence of the hydraulic resistance of the irrigated layer of the shock-spray packing on irrigation density. Relative gas velocity (m/s): 1 – 0,70; 2 – 1,21; 3 – 1,56; 4 – 2,09; 5 – 2,70; 6 – 3,48; 7 – 3,82; 8 – 4,12; 9 – 4,67

Из рис. 3 видно, что с увеличением плотности орошения гидравлическое сопротивление ударно-распылительной насадки возрастает.

На рис. 4 представлена экспериментально определенная зависимость гидравлического сопротивления ударно-распылительной насадки от приведенной скорости газа при различных плотностях орошения.

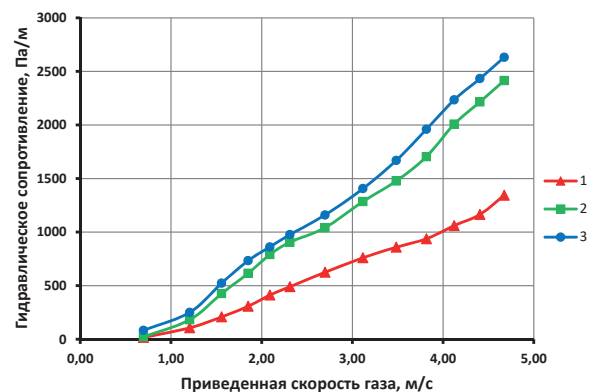


Рис. 4. Зависимость гидравлического сопротивления сухой и орошаемой ударно-распылительной насадки от приведенной скорости газа. Плотность орошения ($\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$): 1 – 0; 2 – 29,09; 3 – 159,39

Fig. 4. Dependence of hydraulic resistance of dry and irrigated shock-spray packing on relative gas velocity. Irrigation density ($\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$): 1 – 0; 2 – 29,09; 3 – 159,39

Как показывает анализ рис. 4, для ударно-распылительной насадки наблюдается закономерность увеличения гидравлического сопротивления ударно-распылительной насадки при возрастании приведенной скорости газа.

На рис. 5 приведено сравнение гидравлического сопротивления ударно-распылительной насадки с сопротивлением других насадок по литературным данным.

Анализ рис. 5 показывает, что гидравлическое сопротивление ударно-распылительной насадки ниже сопротивления регулярной структурно-кольцевой насадки PSI в 2,5–8,1 раза и ниже сопротивления регулярной листовой рифленой насадки в 5,0–8,6 раза в соответствующих диапазонах приведенных скоростей газа. При приведенных скоростях газа 0,7–1,0 м/с гидравлические сопротивления ударно-распылительной насадки и рулонированной сетки соизмеримы. Таким образом, ударно-распылительная насадка обладает небольшим гидравлическим сопротивлением.

Ударно-распылительная насадка устойчиво работает в более широком диапазоне скоростей газа, чем другие насадки. Так, скорость газа в начале режима захлебывания регулярной листовой рифленой насадки составляет 1,0 м/с, рулонированной сетки – 2,27 м/с, регулярной структурно-кольцевой насадки PSI – 1,35 м/с, а ударно-распылительной – 4,67 м/с. Таким образом, ударно-распылительная насадка может стабильно работать при повышенных нагрузках по газу, превышающих в 2,06–4,67 раза нагрузки по газу известных насадок.

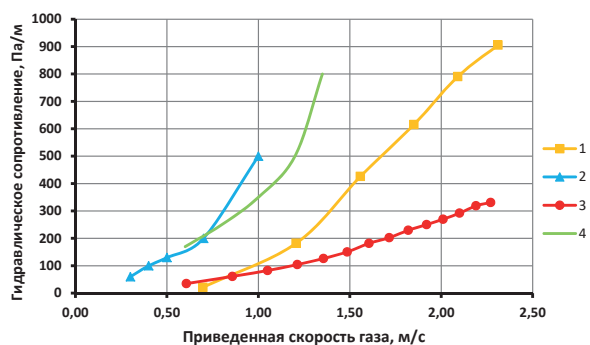


Рис. 5. Гидравлическое сопротивление различных насадок: 1 – ударно-распылительная насадка, плотность орошения $29,09 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; 2 – регулярная листовая рифленая насадка, плотность орошения $10 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ по данным работы [14]; 3 – рулонированная сетка, плотность орошения $19,59 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, по данным работы [13]; 4 – регулярная структурно-кольцевая насадка PSI, плотность орошения $24,88 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, по данным работы [15]

Fig. 5. Hydraulic resistance of different packing: 1 is the shock-spray packing, irrigation density $29,09 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; 2 is the regular sheet corrugated packing, irrigation density $10 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ according to the data of [14]; 3 is the roll-up mesh, irrigation density $19,59 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, according to the data of [13]; 4 is the regular structured ring-shaped packing PSI, irrigation density $24,88 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, according to the data of [15]

На рис. 6 представлены результаты экспериментального определения брызгоуноса в слое ударно-распылительной насадки при различных скоростях газа и плотностях орошения.

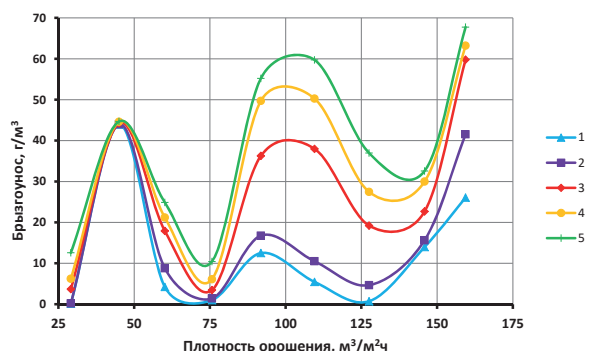


Рис. 6. Зависимость брызгоуноса от плотности орошения на ударно-распылительной насадке. Приведенная скорость газа (м/с): 1 – 3,48; 2 – 3,82; 3 – 4,12; 4 – 4,41; 5 – 4,67

Fig. 6. Dependence of splash carrying away on irrigation density on the shock-spray packing. Relative gas velocity (m/s): 1 – 3,48; 2 – 3,82; 3 – 4,12; 4 – 4,41; 5 – 4,67

Из рис. 6 видно, что зависимость брызгоуноса от плотности орошения носит экстремальный характер, кривые брызгоуноса имеют два максимума. Наличие первого максимума при плотности орошения $44,9 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ объясняется тем, что, как показали визуальные наблюдения, в данных условиях в насадке при стекании жидкости с горизонтальной полки образуются относительно тонкие струи воды диаметром менее 2 мм, которые интенсивно распыляются газовым потоком с образованием множества брызг. Именно это явление приво-

дит к увеличению брызгоуноса при плотности орошения $44,9 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Дальнейшее увеличение плотности орошения до $75,6 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ приводит к укрупнению и слиянию струй жидкости, стекающих с горизонтальной полки, с образованием одной плоской большой струи и, как следствие, к снижению брызгообразования. При плотности орошения выше $75,6 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ пространственное положение плоской струи приближается к горизонтальному. В этих условиях плоская струя интенсивно распыляется потоком газа с возникновением повышенного брызгоуноса. При плотностях орошения более $159,4 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ насадка работает в режиме захлебывания при различных приведенных скоростях газа.

На рис. 7 приведена зависимость брызгоуноса от приведенной скорости газа при различных плотностях орошения. Как видно из рис. 7, с увеличением приведенной скорости газа и плотности орошения брызгоунос возрастает.

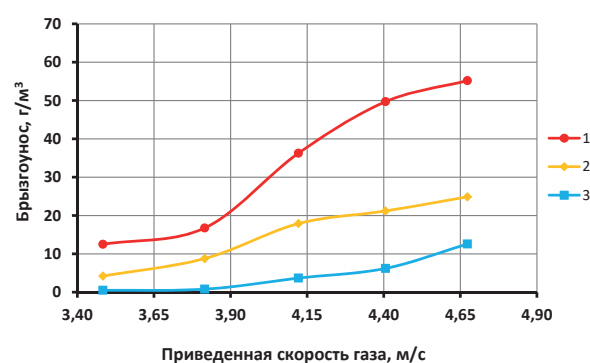


Рис. 7. Зависимость брызгоуноса от приведенной скорости газа при различных плотностях орошения ($\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$): 1 – 91,80; 2 – 60,11; 3 – 29,08

Fig. 7. Dependence of the splash carrying away on relative gas velocity for different irrigation densities ($\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$): 1 – 91,80; 2 – 60,11; 3 – 29,08

На рис. 8 представлено сравнение брызгоуноса на ударно-распылительной насадке с брызгоуносом при других известных способах контакта газа и жидкости.

Как видно из рис. 8, брызгоунос на ударно-распылительной насадке появляется при значительно большей скорости газа, чем в аппаратах с другими способами контакта. На ударно-распылительной насадке брызгоунос начинается при скорости газа 3,48 м/с. В аппарате с прямооточными контактными устройствами брызгоунос начинается при приведенной скорости газа 1,61 м/с, а при скорости газа более 3,36 м/с возникает уже режим уноса. В полом распыливающем абсорбере брызгоунос начинается при скорости газа 1,2 м/с. Таким образом, скорость газа, при которой начинается брызгоунос, на ударно-распылительной насадке в 2,9 раза выше, чем в полом распыливающем абсорбере, и в 2,16 раза выше, чем в аппарате с прямооточными контактными устройствами. При скоростях газа 3,48–4,00 м/с брызгоунос на ударно-распылительной насадке ниже брызгоуноса в полом распыливающем абсорбере до 2,6 раза.

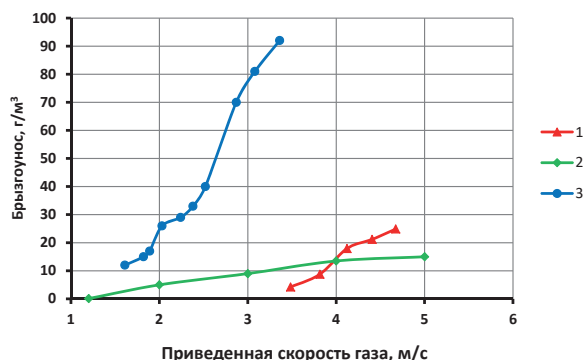


Рис. 8. Зависимость брызгоуноса от приведенной скорости газа при различных способах контакта: 1 – ударно-распылительная насадка, плотность орошения $60,11 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; 2 – полый распыливающий абсорбер, плотность орошения $61 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, по данным работы [16]; 3 – аппарат с прямоточными контактными устройствами ударно-распылительного типа, по данным работы [17]

Fig. 8. Dependence of splash carrying away on relative gas velocity for different methods of contact: 1 is the shock-spray packing, irrigation density $60,11 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; 2 is the hollow spraying absorber, irrigation density $61 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, according to the data of [16]; 3 is the apparatus with direct-flow contact devices of shock-spray type, according to the data of [17]

Таким образом, выполненные экспериментальные гидродинамические исследования слоя ударно-распылительной насадки позволили установить, что в сравнении с другими типами насадок и контактных устройств ударно-распылительная насадка обладает достаточно хорошими гидродинамическими характеристиками и одновременно характеризуется относительной простотой конструкции [18]. Можно предположить, что ударно-распылительная насадка будет конкурентоспособной наряду с другими новыми высокоэффективными насадками, рекомендованными к применению в промышленности [19, 20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гидравлические испытания двух модификаций элемента регулярной насадки / М.В. Андреев, Д.Н. Игнатьев, Т.Н. Мусева, А.В. Бальчугов // Химия и химическая технология: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. – Ангарск, 2016. – С. 3–6.
2. Irani M., Ali Khodagholi M. Investigation of bubble column hydrodynamics using CFD simulation (2D and 3D) and experimental validation // Petroleum and Coal. – 2011. – V. 53. – № 2. – P. 146–147.
3. Ali Khan A., Halder G.N., Saha A.K. Experimental investigation on efficient carbon dioxide capture using piperazine (PZ) activated aqueous methyldiethanolamine (MDEA) solution in a packed column // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2017. – V. 64. – P. 163–173.
4. Регулярная насадка для тепло- и массообменных процессов: пат. РФ № 2602118. Заявл. 14.10.2016; опубл. 10.11.2016. Бюл. № 31. – 32 с.
5. Массообменная эффективность ударно-распылительной насадки / М.В. Андреев, А.В. Бальчугов, Д.А. Дубровский,

Выводы

1. Сформирована база экспериментальных данных по гидравлическому сопротивлению и брызгоуносу в слое новой высокоэффективной ударно-распылительной насадки при расходе воздуха от 29,83 до 200,12 $\text{м}^3/\text{ч}$ (при рабочих условиях) и плотности орошения от 0 до 159,39 $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$.
2. Для ударно-распылительной насадки характерно увеличение гидравлического сопротивления при возрастании приведенной скорости газа. Вместе с тем гидравлическое сопротивление ударно-распылительной насадки ниже сопротивления регулярной листовой рифленой насадки в 5,0–8,6 раза. При приведенных скоростях газа 0,7–1,0 м/с гидравлические сопротивления ударно-распылительной насадки и рулонированной сетки соизмеримы.
3. Ударно-распылительная насадка стабильно работает при высоких нагрузках по газу, превышающих в 2,06–4,67 раза нагрузки по газу на известных насадках, что обусловлено формированием высокоэффективного ударно-распылительного гидродинамического режима с развитой поверхностью контакта фаз.
4. Для ударно-распылительной насадки зависимость брызгоуноса от плотности орошения носит экстремальный характер. Возникновение двух максимумов брызгоуноса объясняется сменой гидродинамических режимов, характеризующихся различной интенсивностью распыления струй жидкости.
5. Приведенная скорость газа, при которой начинается брызгоунос, на ударно-распылительной насадке в 2,16 раза выше, чем в аппарате с прямоточными контактными устройствами, и в 2,9 раза выше, чем в полом распыливающем абсорбере. При скоростях газа 3,48–4,00 м/с брызгоунос на ударно-распылительной насадке ниже брызгоуноса в полом распыливающем абсорбере до 2,6 раза.

В.В. Коробочкин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 11. – С. 37–44.

6. Iliuta I., Iliuta M.C. Enzymatic CO_2 capture in countercurrent packed-bed column reactors with high performance random packings // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2017. – V. 63. – P. 462–474.
7. Arnaud R., Bouaifi M., Gamet L. Hydrodynamics of Gas-Liquid Flows in Bubble Columns of Different Scales // The 3rd OpenFOAM User Conference. – Stuttgart, Germany, 2015. – P. 15–16.
8. Pushnov A., Berengarten M., Sevryukov A. Hydrodynamics of Packing Beds Made of Differently Structured Material for Thermal Utilization and Mass-Exchanged Processes in Columns of Environment Protection // Environmental engineering: the 9th International Conference. – Vilnius, Lithuania, 2014. – P. 1–6.
9. Исследование гидродинамики регулярных насадок из сетчатых наклонных цилиндров для осуществления тепло- и массообменных процессов / М.В. Шилин, М.Г. Беренгартен, А.С. Пушнов, М.И. Ключенкова // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2012. – № 10. – С. 10–13.

10. Barjaktarović B.G., Sovilj M.N., Popović S.S. Hydrodynamics and axial mixing in a packed gas-liquid column Journal // Acta Periodica Technologica. – 2003. – № 34. – P. 33–48.
11. Расчет гидродинамических параметров регулярных структурированных насадок / Г.Б. Дмитриева, М.Г. Беренгартен, М.И. Ключенкова, А.С. Пушнов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2005. – № 12. – С. 5–9.
12. Рамм В.М. Абсорбция газов. – М.: РГБ, 2009. – 655 с.
13. Рыжов С.О. Интенсификация десорбции диоксида углерода из водных растворов на высокоэффективной регулярной насадке: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2013. – 21 с.
14. Тимофеев А.В., Гурский М.М., Романченко Л.Я. Влияние структуры поверхности регулярной насадки на ее гидравлическое сопротивление и массообменную способность // Химическая промышленность. – 1980. – № 6. – С. 51–52.
15. Высокоэффективные структурно-кольцевые насадки / Т. Коморович, Я. Магера, Д.А. Баранов, М.Г. Беренгартен // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2001. – № 8. – С. 8–11.
16. Михайленко Г.Г., Миронов Д.В., Усатюк Е.И. Гидравлика ПРА при повышенных нагрузках по жидкости и газу // Труды Одесского политехнического университета. – 2008. – Вып. 1. – С. 256–258.
17. Артамонов Ю.Ф., Николаев А.М. Исследование гидродинамики и массопередачи в аппарате с прямоточными контактными устройствами // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1967. – № 4. – С. 470–474.
18. Pressure drop in slender packed beds with novel packing arrangement / Z. Guo, Z. Sun., N. Zhang, M. Ding, J. Liu // Powder Technology. – 2017. – V. 321. – P. 286–292.
19. Шагарова А.А., Черикова К.В. Экспериментальные исследования гидродинамики аппаратов с насадкой переменной проницаемости // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2013. – Т. 6. – № 1 (104). – С. 99–103.
20. Hydrodynamics of pulsed columns: the effect of new parameters affecting the pressure drop / S. Chartona, M. Thebault, S. Winna, H. Roussela, F. Lamadieu, M.W. Hlawitschka, C. Korb, H.-J. Bartb // Chemical Engineering Research and Design. – 2017. – V. 125. – P. 483–493.

Поступила 10.10.2017 г.

Информация об авторах

Андреев М.В., аспирант кафедры машин и аппаратов химических производств Ангарского государственного технического университета.

Бальчугов А.В., доктор технических наук, профессор кафедры машин и аппаратов химических производств Ангарского государственного технического университета.

Бадеников А.В., кандидат технических наук, профессор, ректор Ангарского государственного технического университета.

Коробочкин В.В., доктор технических наук, профессор кафедры общей химии и химической технологии Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 66.021

HYDRODYNAMIC RESEARCH OF SHOCK-SPRAY PACKING LAYER IN IRRIGATION MODE

Matvey V. Andreenko¹,
nir@angtu.ru

Alexey V. Balchugov¹,
balchug@mail.ru

Artem V. Badenikov¹,
rector@angtu.ru

Valeriy V. Korobochkin²,
vkorobochkin@tpu.ru

¹ Angarsk State Technical University,
60, Tchaikovsky street, Angarsk, 665835, Russia.

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

The relevance of the work is caused by the lack of data in scientific literature on hydrodynamic characteristics of the new high-efficiency shock-spray packing intended for gas-liquid mass-exchange processes. The hydrodynamic characteristics of the packing are necessary for the reliable design of such mass exchange equipment for petrochemical industries as absorbers, desorbers, rectification columns, etc.

The main aim of the study is to determine experimentally the hydraulic resistance and the magnitude of the splash carrying away on a new shock-spray packing at various relative gas velocities and irrigation densities and on the basis of the data obtained, compare the hydrodynamic characteristics of the shock-spray packing with the known contact devices.

The methods: experimental determination of hydraulic resistance and the size of the splash carrying away on the irrigated shock-spray packing, the weight method for determining the splash carrying away, and the instrumental determination of gas and liquid flow rates.

The results. The authors have obtained a database of experimental data on hydraulic resistance and splash carrying away in the layer of a new high-efficiency shock-spray packing in a wide range of relative gas velocities and irrigation densities. It is found that for the shock-spray packing the hydraulic resistance increase is observed with growth of relative gas velocity. It is shown that the hydraulic resistance of the shock-spray packing is below the resistance of the regular structural-ring packing PSI in 2,5–8,1 times, and below the resistance of the regular sheet corrugated packing in 5,0–8,57 times in the corresponding ranges of relative gas velocities. With relative gas velocities of 0,7–1,0 m/s, the hydraulic resistances of the shock-spray packing and the roll-up grid are commensurable. It is shown that the shock-spray packing stably operates at high gas loads exceeding in 2,06–4,67 times the gas load on the known packings. It is found that the dependence of the splash carrying away on irrigation density for the shock-spray packing is of an extreme nature, with the splash carrying away-well curves having two maxima. The appearance of the maxima of the splash carrying away is explained by the change in hydrodynamic regimes characterized by a different intensity of spraying of the liquid jets during interaction with the gas. It is shown that the relative gas velocity, at which the splash carrying away begins, is 2,9 times higher on the shock-spray packing than in the hollow spray absorber and 2,16 times higher than in the apparatus with straight-through contact devices. At gas velocities of 3,48–4,00 m/s, the splash carrying away on the shock-spray packing is up to 2,61 times lower than that in the hollow spray absorber. The low splash carrying away provides high efficiency of mass-exchange processes on the shock-spray packing, that makes the packing promising for use in the petrochemical industry.

Key words:

Hydrodynamics of gas-liquid systems, shock-spray packing, hydraulic resistance, splash carrying away, irrigation density, relative gas velocity.

REFERENCES

1. Andreenko M.V., Ignatev D.N., Museva T.N., Balchugov A.V. Gi-dravlicheskie ispytaniya dvukh modifikatsiy elementa regul'yarnoy nasadki [Hydraulic testing of two modifications of the regular packing element]. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. Materialy Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Chemistry and chemical technology. Proc. of the All-Russia scientific-technical conference]. Angarsk, 2016. pp. 3–6.
2. Irani M., Ali Khodaghali M. Investigation of bubble column hydrodynamics using CFD simulation (2D and 3D) and experimental validation. *Petroleum and Coal*, 2011, vol. 53, no. 2, pp. 146–147.
3. Ali Khan A., Halder G.N., Saha A.K. Experimental investigation on efficient carbon dioxide capture using piperazine (PZ) activated aqueous methyldiethanolamine (MDEA) solution in a packed column. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, vol. 64, pp. 163–173.
4. Balchugov A.V., Andreenko M.V., Badenikov A.V., Kuzora I.E. *Regulyarnaya nasadka dlya teplo- i massoobmennyykh protsessov* [Regular packing for heat and mass transfer processes]. Patent RF no. 2602118, 2016.
5. Andreenko M.V., Balchugov A.V., Dubrovsky D.A., Korobochkin V.V. Mass transfer efficiency of shock-spray packing. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 11, pp. 37–44. In Rus.
6. Iliuta I., Iliuta M.C. Enzymatic CO₂ capture in countercurrent packed-bed column reactors with high performance random packings. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, vol. 63, pp. 462–474.
7. Arnaud R., Bouaifi M., Gamet L. Hydrodynamics of Gas-Liquid Flows in Bubble Columns of Different Scales. Abstract format. *The 3rd Open FOAM User Conference*. Stuttgart, Germany, 2015. pp. 15–16.

8. Pushnov A., Berengarten M., Sevryukov A. Hydrodynamics of Packing Beds Made of Differently Structured Material for Thermal Utilization and Mass-Exchanged Processes in Columns of Environment Protection. *The 9th International Conference. Environmental engineering*. Vilnius, Lithuania, 2014. pp. 1–6.
9. Shilin M.V., Berengarten M.G., Pushnov A.S., Kljushenkova M.I. The study of the hydrodynamics of regular packing inclined mesh cylinders for heat and mass transfer processes. *Chemical and petroleum engineering*, 2012, no. 10, pp. 10–13. In Rus.
10. Barjaktarović B.G., Sovilj M.N., Popović S.S. Hydrodynamics and axial mixing in a packed gas-liquid column. *Journal Acta Periodica Technologica*, 2003, no. 34, pp. 33–48.
11. Dmitrieva G.B., Berengarten M.G., Klyushenkova M.I., Pushnov A.S. Calculation of hydrodynamic parameters of regular structured packing. *Chemical and petroleum engineering*, 2005, no. 12, pp. 5–9. In Rus.
12. Ramm V.M. *Absorbtsiya gazov* [Absorption of gases]. Moscow, RGB Publ., 2009. 655 p.
13. Ryzhov S.O. *Intensifikatsiya desorbtsii dioksida ugleroda iz vodnykh rastvorov na vysokoeffektivnoy regul'yarnoy nasadke*. Avtoreferat Dis. kand. nauk [Intensification of carbon dioxide stripping from aqueous solutions for highly regular packing. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2013. 21 p.
14. Timofeev A.V., Gurskij M.M., Romanchenko L.Ya. Influence of the surface structure of a regular packing on its hydraulic resistance and mass transfer capacity. *Chemical industry*, 1980, no. 6, pp. 51–52. In Rus.
15. Komorovich T., Magera Ya., Baranov D.A., Berengarten M.G. Highly effective structural-ring packing. *Chemical and petroleum engineering*, 2001, no. 8, pp. 8–11. In Rus.
16. Mihajlenko G.G., Mironov D.V., Usatyuk E.I. Hydraulics of PRA at high loads in liquid and gas. *Scientific Results of Odessa polytechnic university*, 2008, no. 1, pp. 256–258. In Rus.
17. Artamonov Yu.F., Nikolaev A.M. Investigation of hydrodynamics and mass transfer in a device with direct contact devices. *Russian journal of chemistry and chemical technology*, 1967, no. 4, pp. 470–474. In Rus.
18. Guo Z., Sun Z., Zhang N., Ding M., Liu J. Pressure drop in slender packed beds with novel packing arrangement. *Powder Technology*, 2017, vol. 321, pp. 286–292.
19. Shagarova A.A., Cherkova K.V. Experimental studies of the hydrodynamics of apparatus with variable permeability packing. *Bulletin of the Volgograd State Technical University*, 2013, vol. 6, no. 1, pp. 99–103. In Rus.
20. Chartona S., Thebault M., Winna S., Roussela H., Lamadie F., Hlawitschkab M.W., Korbb C., Bartb H.-J. Hydrodynamics of pulsed columns: The effect of new parameters affecting the pressure drop. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, vol. 125, pp. 483–493.

Received: 10 October 2017.

Information about the authors

Matvey V. Andreenko, postgraduate student, Angarsk State Technical University.

Alexey V. Balchugov, Dr. Sc., professor, Angarsk State Technical University.

Artem V. Badenikov, Cand. Sc., professor, rector, Angarsk State Technical University.

Valeriy V. Korobochkin, Dr. Sc., 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 28.12.2017. Формат 60х84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 14,42. Уч.-изд. л. 13,04.
Заказ xxx-17. Тираж 500 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ