

**ИЗВЕСТИЯ  
ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ**

Том 329, № 8, 2018

**ИЗВЕСТИЯ  
ТОМСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА.  
ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ**

**Редакционная коллегия**

Семилетов И.П., гл. редактор, д-р геогр. наук (Россия)  
Рихванов Л.П., д-р геол.-минерал. наук (Россия)  
Оствальд Р.В., канд. хим. наук (Россия)  
Савичев О.Г., д-р геогр. наук (Россия)  
Покровский О.С., канд. геол.-минерал. наук (Франция)  
Старостенко В.И., д-р физ.-мат. наук (Украина)  
Конторович А.Э., д-р геол.-минерал. наук (Россия)  
Белозеров В.Б., д-р геол.-минерал. наук (Россия)  
Никитенков Н.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия)  
Силкин В.М., д-р физ.-мат. наук (Испания)  
Коротеев Ю.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)  
Уленев О.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия)  
Борисов А.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)  
Коршунов А.В., д-р хим. наук (Россия)  
Пестряков А.Н., д-р хим. наук (Россия)  
Тойпель У., Dsc (Германия)  
Джин-Чун Ким, Dsc (Южная Корея)  
Ильин А.П., д-р физ.-мат. наук (Россия)  
Заворин А.С., д-р техн. наук (Россия)  
Ханьялич К., Dsc (Нидерланды)  
Маркович Д.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)  
Алексеев С.В., д-р физ.-мат. наук (Россия)  
Воропай Н.И., д-р техн. наук (Россия)  
Кочегуров А.И., канд. техн. наук (Россия)  
Руи Д., PhD (Португалия)  
Зиатдинов Р.А., канд. физ.-мат. наук (Южная Корея)  
Спицын В.Г., д-р техн. наук (Россия)  
Муравьев С.В., д-р техн. наук (Россия)  
Пойлов В.З., д-р техн. наук (Россия)  
Лотов В.А., д-р техн. наук (Россия)  
Софронов В.Л., д-р хим. наук (Россия)  
Бузник В.М., д-р хим. наук (Россия)  
Захаров Ю.А., д-р хим. наук (Россия)  
Антипенко В.Р., д-р хим. наук (Россия)  
Голик В.И., д-р техн. наук (Россия)  
Абуталипова Е.М., д-р техн. наук (Россия)  
Полищук В.И., д-р техн. наук (Россия)  
Хамитов Р.Н., д-р техн. наук (Россия)  
Зюев А.М., д-р техн. наук (Россия)  
Кирьянова 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, 2018

**УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!**

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

Учредителем является Томский политехнический университет.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Окончательное решение по публикации статьи принимает главный редактор журнала.

Все материалы размещаются в журнале на бесплатной основе.

Журнал издается ежемесячно.

Полнотекстовый доступ к электронной версии журнала возможен на сайтах [www.elibrary.ru](http://www.elibrary.ru), [scholar.google.com](http://scholar.google.com)

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

Volume 329, № 8, 2018

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

**Editorial Board**

Semiletov I.P., editor in chief, Dr. Sc. (Russia)  
Rikhvanov L.P., Dr. Sc. (Russia)  
Ostvald R.V., Cand. Sc. (Russia)  
Savichev O.G., Dr. Sc. (Russia)  
Pokrovsky O.S., Cand. Sc. (France)  
Starostenko V.I., Dr. Sc. (Ukraine)  
Kontorovich A.E., Dr. Sc. (Russia)  
Belozеров V.B., Dr. Sc. (Russia)  
Nikitenkov N.N., Dr. Sc. (Russia)  
Silkin V.M., PhD (Spain)  
Koroteev Yu.M., Dr. Sc. (Russia)  
Ulenekov O.N., Dr. Sc. (Russia)  
Borisov A.M., Dr. Sc. (Russia)  
Korshunov A.V., Dr. Sc. (Russia)  
Pestryakov A.N., Dr. Sc. (Russia)  
Teipel U., Dsc (Germany)  
Jin-Chun Kim, Dsc (South Korea)  
Ilyin A.P., Dr. Sc. (Russia)  
Zavorin A.S., Dr. Sc. (Russia)  
Hanjalic K., Dsc (Netherlands)  
Markovich D.M., Dr. Sc. (Russia)  
Alekseenko S.V., Dr. Sc. (Russia)  
Voropai N.I., Dr. Sc. (Russia)  
Kochegurov A.I., Cand. Sc. (Russia)  
Rui D., PhD (Portugal)  
Ziatdinov R.A., Cand. Sc. (South Korea)  
Muravyov S.V., Dr. Sc. (Russia)  
Spitsyn V.G., Dr. Sc. (Russia)  
Poilov V.Z., Dr. Sc. (Russia)  
Lotov V.A., Dr. Sc. (Russia)  
Sofronov V.L., Dr. Sc. (Russia)  
Bouznik V.M., Dr. Sc. (Russia)  
Zakharov Yu.A., Dr. Sc. (Russia)  
Antipenko V.R., Dr. Sc. (Russia)  
Golik V.I., Dr. Sc. (Russia)  
Abutalipova E.M., Dr. Sc. (Russia)  
Polishchuk V.I., Dr. Sc. (Russia)  
Khamitov R.N., Dr. Sc. (Russia)  
Zyuzev A.M., Dr. Sc. (Russia)  
Kiryanova L.G., managing editor, Cand. Sc. (Russia)  
Glazyrin A.S., managing editor, Dr. Sc. (Russia)

**AIMS AND SCOPES**

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

The journal was founded in 1903.

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

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

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

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

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

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

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

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

The publication of manuscripts is free of charge.

The journal is on open access on  
[www.elibrary.ru](http://www.elibrary.ru), [scholar.google.com](http://scholar.google.com).



## СОДЕРЖАНИЕ

## CONTENTS

- Электромашинный источник питания забойной инклинометрической телесистемы** 6  
Чернышева Т.А., Чернышев И.А., Чернышев А.Ю.
- Исследование техногенно-закрепленных грунтов основания фундаментов радиолокационным и сейсмическими методами в условиях длительно эксплуатируемого объекта культурного наследия** 16  
Фоменко Н.Е., Капустин В.В., Гапонов Д.А., Фоменко Л.Н.
- Повышение эффективности оценки результативности технологий, направленных на расширение использования ресурсной базы месторождений с трудноизвлекаемыми запасами** 30  
Мухаметшин В.В., Андреев В.Е.
- Разработка базовой технологии выемки ископаемого с поворотом конвейера на 90°** 37  
Жетесова Г.С., Бейсембаев К.М., Малыбаев Н.С., Юрченко В.В., Шманов М.Н.
- Элементный состав макрофитов термокарстовых озер Западной Сибири** 50  
Манасыпов Р.М., Покровский О.С., Широкова Л.С., Кирпотин С.Н., Зиннер Н.С.
- Полициклические ароматические углеводороды в почвах промышленных и селитебных зон Тюмени** 66  
Константинова Е.Ю., Сушкова С.Н., Минкина Т.М., Антоненко Е.М., Константинов А.О., Хорошавин В.Ю.
- Молекулярное строение химически карбонизированных пленок поливинилиденфторида (по данным ИК-спектроскопии)** 80  
Живулин В.Е., Жеребцов Д.А., Песин Л.А.
- Редкоземельные элементы в зоне гипергенеза шерловогорского олово-полиметаллического месторождения (Забайкальский Край)** 88  
Эпова Е.С., Русаль О.С., Еремин О.В.
- Анализ напряженно-деформированного состояния и безопасности эксплуатации участков трубопроводов с коническим переходником** 96  
Павлова З.Х., Азметов Х.А., Дудников Ю.В.
- Анализ причин роста газового фактора на поздних стадиях разработки нефтяных месторождений** 104  
Баймухаметов М.К., Гулишов Д.С., Михайлов В.Г., Пономарев А.И., Топольников А.С.
- Методика построения карт эффективных газонасыщенных толщин в условиях недостатка информации** 112  
Казанцев Г.В., Белкина В.А.
- Ртуть в листовом опаде подтаежных лесов на фоновой территории** 124  
Боев В.А., Барановская Н.В., Боев В.В.
- Металлоносные угли Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна** 132  
Иленьок С.С., Арбузов С.И.
- Выявление и картирование тектонических нарушений как индикаторов выбросоопасных зон методом МОГТ-3D в условиях Карагандинского угольного бассейна** 145  
Байкенжина А.Ж.
- Глубинный цикл углерода и формирование abiогенных углеводородов** 156  
Сорохтин Н.О., Лобковский Л.И., Семилетов И.П.
- Electric generator power supply source for downhole directional survey measure while drilling** 6  
Chernysheva T.A., Chernyshev I.A., Chernyshev A.Yu.
- Research of the technogenic fixed grounds of the bottom of foundations by radar and seismic methods in conditions of the long-term used object of the cultural heritage** 16  
Fomenko N.E., Kapustin V.V., Gaponov D.A., Fomenko L.N.
- Increasing the efficiency of assessing the performance of techniques aimed at expanding the use of resource potential of oilfields with hard-to-recover reserves** 30  
Mukhametshin V.V., Andreev V.E.
- Development of the basic technology of mining production with 90° conveyor swing** 37  
Zhetesova G.S., Beysembayev K.M., Malybayev N.S., Yurchenko V.V., Shmanov M.N.
- Elemental composition of macrophytes of thermokarst lakes in Western Siberia** 50  
Manasyypov R.M., Pokrovsky O.S., Shirokova L.S., Kirpotin S.N., Zinner N.S.
- Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of industrial and residential areas of Tyumen** 66  
Konstantinova E.Yu., Sushkova S.N., Minkina T.M., Antonenko E.M., Konstantinov A.O., Khoroshavin V.Yu.
- Molecular structure of chemically carbonized poly (vinylidene fluoride) films (IR spectroscopy data)** 80  
Zhivulin V.E., Zherebtsov D.A., Pesin L.A.
- Rare earth elements in the hypergene zone of the Sherlovogorsk tin-polymetallic deposit (Transbaykal Region)** 88  
Epova E.S., Rusal O.S., Eremin O.V.
- Analysis of stress-strain state and safe exploitation of pipeline section with a conic adapter** 96  
Pavlova Z.Kh., Azmetov Kh.A., Dudnikov Yu.V.
- Analysis of causes of gas-oil ratio growth at late stages of oil fields exploration** 104  
Baimukhametov M.K., Gulishov D.S., Mikhaylov V.G., Ponomarev A.I., Topolnikov A.S.
- Methods of mapping the effective gas heights at insufficient information** 112  
Kazantsev G.V., Belkina V.A.
- Mercury in leaf litter of subtaiga forests on the natural territory** 124  
Boev V.A., Baranovskaya N.V., Boev V.V.
- Metalliferous coals of the Azeyskoe deposit of Irkutsk coal basin** 132  
Ilenok S.S., Arbuzov S.I.
- Detection and mapping of tectonic disturbances as indicators of outburst hazard zones by MOGT-3D method detailed prospecting in the conditions of the Qaraghandy coal basin** 145  
Baikenzhina A.Zh.
- Carbon depth cycle and formation of abiogenic hydrocarbons** 156  
Sorokhtin N.O., Lobkovsky L.I., Semiletov I.P.

УДК 622.248.5:531.7:621.311.6

## ЭЛЕКТРОМАШИНЫЙ ИСТОЧНИК ПИТАНИЯ ЗАБОЙНОЙ ИНКЛИНОМЕТРИЧЕСКОЙ ТЕЛЕСИСТЕМЫ

Чернышева Татьяна Александровна<sup>1</sup>,  
cherta@tpu.ru

Чернышев Игорь Александрович<sup>1</sup>,  
chia@tpu.ru

Чернышев Александр Юрьевич<sup>1</sup>,  
ach@tpu.ru

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

**Актуальность** работы обусловлена необходимостью создания надежных электромашинных источников питания забойных инклинометрических телесистем.

**Цель работы:** исследование электромашинных источников питания, учитывающих условия эксплуатации в наклонно-направленных скважинах при их бурении.

**Методы** исследования основаны на использовании теории автоматического управления и имитационного моделирования в программной среде MatLab-Simulink.

**Результаты.** Определена конструкция синхронного генератора забойной инклинометрической телесистемы из условия его повышенной надежности. Разработана функциональная схема электронной части источника питания инклинометрической телесистемы, позволяющая разделить канал обработки информации и канал ее передачи в наземные приемные устройства. Проведено моделирование электромашинного источника питания с учетом характера нагрузки канала передачи информации. Полученные теоретические исследования подтверждены экспериментально на лабораторном стенде и при бурении наклонных скважин.

**Выводы.** Установлено, что для увеличения надежности синхронных генераторов инклинометрических телесистем необходимо выравнять давление бурового раствора и трансформаторного масла, заполняющего полости генератора с помощью резиновых компенсаторов давления. Синхронный генератор инклинометрической телесистемы, нагруженный через единственный выпрямитель, создает внутренние колебания электромагнитного момента, приводящие к увеличению вероятности преждевременного выхода из строя его обмоток. Установлено, что применение в инклинометрической телесистеме инвертора напряжения с гальванической развязкой нескольких нагрузок различной мощности позволяет уменьшить вероятность появления помех при обработке сигналов акселерометров. Прокрутка и предварительный комплекс испытаний совместно с конструктивными решениями при изготовлении синхронных генераторов инклинометрических телесистем позволило увеличить их срок службы при бурении скважин. Установлено, что использование автоматизированных систем контроля синхронных генераторов инклинометрических телесистем позволяет произвести их функциональный контроль, сэкономить рабочее время и увеличить надежность электромашинных источников питания.

### Ключевые слова:

Инклинометрическая система, синхронный генератор, постоянные магниты, компенсатор давления, инвертор напряжения.

### Введение

Бурению скважин на нефть или газ предшествуют геофизические исследования с графическим построением сейсмических разрезов участков земной коры. В дальнейшем по предполагаемым пластам залегания полезных ископаемых не всегда возможно или необходимо бурение в вертикальном направлении. Часто скважины бурят наклонными, а на некоторых участках – горизонтальными [1–3]. В большинстве случаев информацию наклона участков скважин получают с помощью инклинометрических телесистем. Забойные инклинометрические телесистемы производят измерения направления бурения с помощью трех ортогонально установленных акселерометров [4]. В соответствии с этими измерениями определяют азимутальные и зенитные углы скважины.

В последнее время разрабатываются и успешно выпускаются забойные телесистемы с программой для их функционирования, предназначенные для измерения направления бурения наклонно-на-

правленных скважин и передачи по беспроводному электромагнитному каналу связи в наземные устройства азимута и зенитного угла ствола скважины [1, 2, 5]. Полученная информация позволяет технологам принимать решения по изменению угла наклона бурения скважины в соответствии с намеченными направлениями. Действия оператора в этой технологической цепочке часто играет решающую роль [6].

### Генератор забойной инклинометрической телесистемы

В соответствии с технологическим процессом бурения, питание забойной инклинометрической телесистемы осуществляется синхронным генератором (рис. 1) [7–9]. Турбина – 1, закрепленная на валу – 2 синхронного генератора, вращается потоком бурового раствора, и при расходе бурового раствора более 25 л/с синхронный генератор начинает вырабатывать переменное напряжение. Энергия генератора питает всю аппаратуру забойной систе-

мы, а также расходуется для передачи кодированных сигналов в канал связи. Многочисленные экспериментальные исследования в реальных условиях при бурении скважин показали, что самой технологичной и надежной конструкцией генератора забойной инклинометрической телесистемы, имеющей лучшие массогабаритные характеристики и более высокий к.п.д., является бесконтактный синхронный генератор с радиальным магнитным потоком, созданным высококоэрцитивными постоянными магнитами. Диаметр корпуса генератора определяется внутренним диаметром переводника, в который он устанавливается, и в данной его конструкции диаметр корпуса равен 60 мм. Длина корпуса определяется мощностью генератора, которая для передачи кодированного сигнала с глубины 3500–4000 м должна быть не менее 300 Вт.

Гидротурбина – 1 обычно выполняется из карбона фрезерованием. Гидротурбина – 1 синхронного генератора крепится на валу – 2, который надежно фиксируется в корпусе – 3 генератора с помощью двух радиально-упорных роликовых подшипников – 4 и шарикового подшипника – 5.

Корпус – 3 генератора изготавливается из немагнитной нержавеющей стали. Для уменьшения вероятности попадания в полости генератора бурового раствора со стороны вращающегося вала – 2 установлен сальник – 6, рассчитанный для работы при высоком давлении. Возбуждение генератора осуществляет ротор – 7, выполненный из высококоэрцитивных постоянных магнитов с чередующейся полярностью полюсов, закрепленных на валу – 2 генератора немагнитной арматурой.

Статор – 8 набирают из штампованных листов электротехнической стали. Это позволяет уменьшить потери от вихревых токов и в тех же габаритах генератора увеличить его мощность. Листы статора перед сборкой в пакет изолируют слоем ла-

ка. Обмотки – 9 статора генератора выполняются в беспазовом исполнении. Катушки обмоток – 9 статора укладываются по его поверхности и фиксируются немагнитной арматурой. Выводы – 10 обмоток статора подключены к герметичному разъему – 11 с помощью трехжильного кабеля.

Корпус – 3 синхронного генератора устанавливается в переводнике – 12 с внутренним диаметром 120 мм с резьбами на концах переводника, аналогичными резьбе бурильных труб, и включается в компоновку низа бурильной колонны. Между корпусом – 3 синхронного генератора и корпусом переводника – 12 протекает буровой раствор, который приводит во вращение гидротурбину – 1.

Работа синхронного генератора в скважине происходит при постоянных вибрациях, передающихся от бурового инструмента, в тяжелых условиях. Температура бурового раствора на глубине по вертикали 3500–4000 м достигает 100 °С и более. Давление в скважине зависит от плотности бурового раствора, изменяющейся в диапазоне от  $\rho_{б,р}=1000$  кг/м<sup>3</sup> (дистиллированная вода) до максимального значения  $\rho_{б,рм}=2200$  кг/м<sup>3</sup>.

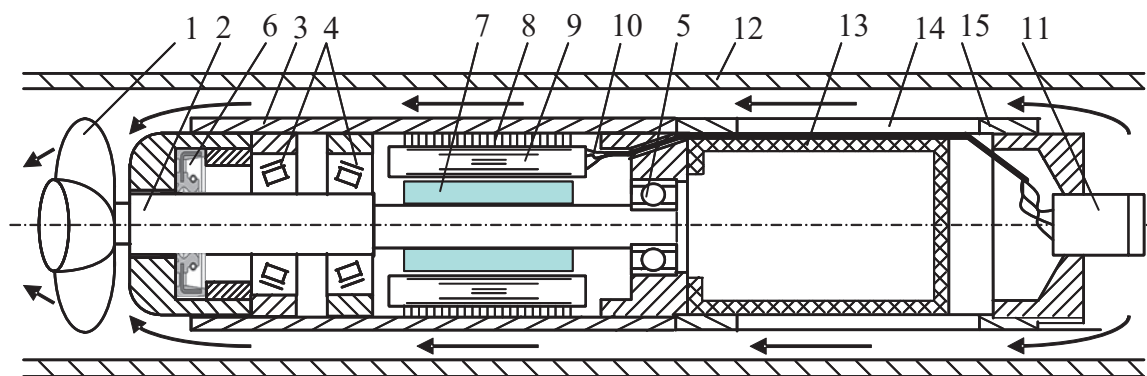
Будем считать, что буровой раствор – упругая жидкость. В этом случае давление бурового раствора на глубине  $l$  определяется выражением

$$P_{бр} = \rho_{б,р} l, \quad (1)$$

где  $\rho_{б,р}$  – плотность бурового раствора, кг/м<sup>3</sup>;  $l$  – глубина скважины по вертикали, м.

Таким образом, из (1) следует, что на глубине 4000 м при максимальной плотности бурового раствора  $\rho_{б,рм}=2200$  кг/м<sup>3</sup> давление в скважине может достигать 880 атм. или 89 МПа.

Для предотвращения разрушения корпуса синхронного генератора из-за сильных перепадов давления между внутренней полостью генератора и давлением бурового раствора в скважине, а также уменьшения вероятности попадания бурового ра-



**Рис. 1.** Синхронный генератор забойной инклинометрической телесистемы: 1 – гидротурбина; 2 – вал; 3 – корпус генератора; 4 – радиально-упорные роликовые подшипники; 5 – шариковый подшипник; 6 – сальник; 7 – ротор; 8 – пакет статора; 9 – обмотки статора; 10 – выводы обмоток статора; 11 – герметичный разъем; 12 – переводник; 13 – компенсатор давления; 14 – прорези; 15 – металлический охранный корпус

**Fig. 1.** Synchronous generator of downhole directional survey measure while drilling: 1 is the hydroturbine; 2 is the shaft; 3 is the generator housing; 4 are the combined journal-and-thrust bearings; 5 is the ball-bearing; 6 is the grease-retainer; 7 is the rotor; 8 is the stator pack; 9 are the stator windings; 10 are the stator winding terminals; 11 is the liquid tight connector; 12 is the adapter; 13 is the pressure compensator; 14 are the slots; 15 is the metallic protective housing

створа внутрь генератора через сальник – 6, полости генератора заполняются трансформаторным маслом. Со стороны, противоположной гидротурбине – 1, установлен резиновый компенсатор давления – 13, также заполненный трансформаторным маслом. Буровой раствор имеет доступ к внешним поверхностям компенсатора давления – 13 через прорези – 14 в металлическом охранном корпусе – 15 компенсатора. Резиновый компенсатор давления – 13 сдвигается или растягивается в зависимости от разности давлений масла внутри синхронного генератора и бурового раствора в переводнике колонны. Таким образом, давления бурового раствора в скважине и трансформаторного масла в генераторе выравниваются.

#### Функциональная схема электромашинного источника питания забойной инклинометрической телесистемы

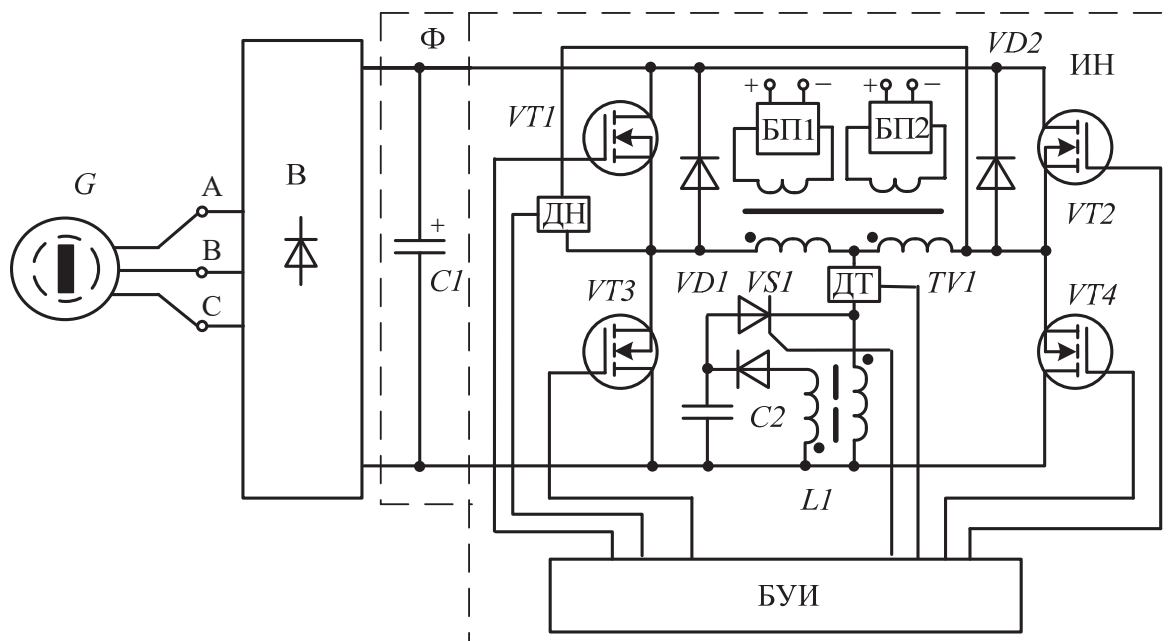
Наиболее рациональная функциональная схема электромашинного источника питания инклинометрической телесистемы приведена на рис. 2. Схема содержит: синхронный генератор  $G$  с возбуждением от постоянных магнитов, выпрямитель  $B$ , емкостный фильтр  $\Phi$  на конденсаторе  $C1$ , однофазный инвертор напряжения (ИН) [10–12] с блоком управления инвертором (БУИ). Силовая часть инвертора напряжения, приведенная в данной статье, защищена патентом Российской Федерации [13].

При вращении ротора генератора  $G$  в его обмотках индуцируется переменная э.д.с. с изменяющейся частотой и поступает на вход трехфазного выпрямителя  $B$ . Пульсирующее постоянное напряжение выпрямителя  $B$  попадает на конденсатор фильтра  $C1$ , который заряжается до выходного напряжения выпрямителя  $B$ .

Силовая схема ИН выполнена на двух силовых  $VT1$  и  $VT2$  и двух вспомогательных полевых транзисторах  $VT3$  и  $VT4$ . Силовые транзисторы для протекания обратных токов шунтированы антипараллельными диодами  $VD1$  и  $VD2$ . Все затворы транзисторов подключены к БУИ.

Выходное напряжение ИН снимается с вторичных обмоток трансформатора  $TV1$  и подается на блоки питания БП1 и БП2. Число блоков питания определяется особенностями электронной схемы забойной инклинометрической телесистемы. Однако во всех случаях блоки питания для систем измерения и обработки данных забойной инклинометрической телесистемы и систем передачи данных на приемную наземную аппаратуру, имеющие различные мощности, должны быть разделены. Это условие определяет работу системы измерения и обработки данных с меньшей погрешностью.

Несмотря на то, что блоки питания БП1 и БП2 имеют стабилизаторы напряжения, ИН охвачен отрицательной обратной связью по напряжению и также предварительно стабилизирует выходное напряжение с помощью широтно-импульс-



**Рис. 2.** Функциональная схема источника питания забойной инклинометрической телесистемы:  $G$  – синхронный генератор;  $B$  – выпрямитель;  $\Phi$  – фильтр; ИН – инвертор напряжения; БУИ – блок управления инвертором; БП1 – блок питания 1; БП2 – блок питания 2; ДТ – датчик тока; ДН – датчик напряжения

**Fig. 2.** Functional diagram of power supply for downhole directional survey measure while drilling:  $G$  – synchronous generator;  $B$  – rectifier;  $\Phi$  – filter; ИН – voltage inverter; БУИ – inverter control unit; БП1 – power supply 1; БП2 – power supply 2; ДТ – current sensor; ДН – voltage sensor

ной модуляции при рабочих изменениях скорости синхронного генератора и допустимых нагрузках. Информация о напряжении на первичной обмотке трансформатора  $TV1$  формируется датчиком обратной связи по напряжению ДН. Кроме того, инвертор напряжения охвачен отрицательной обратной связью по току и ограничивает ток генератора  $G$  на допустимом уровне в случае его нештатной перегрузки. Измерение тока инвертора напряжения производится с помощью ДТ.

Установленные в преобразователе частоты двухобмоточный дроссель  $L1$ , тиристор  $VS1$  и накопительный конденсатор  $C2$  позволяют повысить его к.п.д. Накопленная при работе инвертора напряжения энергия в конденсаторе  $C2$  и обмотках дросселя  $L1$  сбрасывается в конденсатор  $C1$  емкостного фильтра, подзаряжая его. Таким образом, повышается к.п.д. инвертора напряжения.

### Моделирование работы электромашинного источника питания на нагрузку в инклинометрической телесистеме

При построении математической модели синхронного генератора принимаются следующие допущения:

- отсутствует насыщение магнитной цепи, потери в стали статора, эффект вытеснения тока на поверхности проводников статора;
- обмотки статора симметричны;
- индуктивности рассеяния не зависят от положения ротора в пространстве.

В таком случае математическое описание синхронного генератора в ортогональной системе координат  $d, q$ , когда ось  $d$  ориентирована вдоль магнитной оси ротора, можно представить в следующем виде [14–20].

Уравнения электрического равновесия

$$U_q = L_q \frac{di_q}{dt} + R_1 i_q + z_p \omega L_d i_d + z_p \omega \Psi_f ;$$

$$U_d = L_d \frac{di_d}{dt} + R_1 i_d - z_p \omega L_q i_q , \quad (2)$$

где  $U_q$  и  $U_d$  – напряжения фаз  $q, d$  обмоток статора эквивалентного двухфазного синхронного генератора;  $i_q$  и  $i_d$  – токи фаз  $q, d$  обмоток статора эквивалентного двухфазного синхронного генератора по осям  $q, d$ , для частного случая неявнополюсной конструкции ротора принимаем  $L_q=L_d=L_1$ ;  $R_1$  – активное сопротивление каждой из фаз обмотки статора;  $\Psi_f$  – потокосцепление, созданное постоянными магнитами ротора;  $z_p$  – число пар полюсов синхронного генератора;  $\omega$  – скорость вращения синхронного генератора.

Токи фаз  $i_q$  и  $i_d$  синхронного генератора протекают по внешней цепи при подключенной нагрузке и в общем случае определяются уравнениями:

$$i_d = \frac{U_d}{Z_n}; \quad i_q = \frac{U_q}{Z_n}, \quad (3)$$

где  $Z_n$  – полное сопротивление нагрузки фазы синхронного генератора.

Электромагнитный момент сопротивления синхронного генератора для случая неявнополюсной конструкции ротора, когда  $L_q=L_d=L_1$ , равен

$$M_c = \frac{3}{2} z_p \Psi_f i_q, \quad (4)$$

где  $3/2$  – коэффициент, учитывающий моделирование трехфазного синхронного генератора в двухфазной системе координат  $d, q$ .

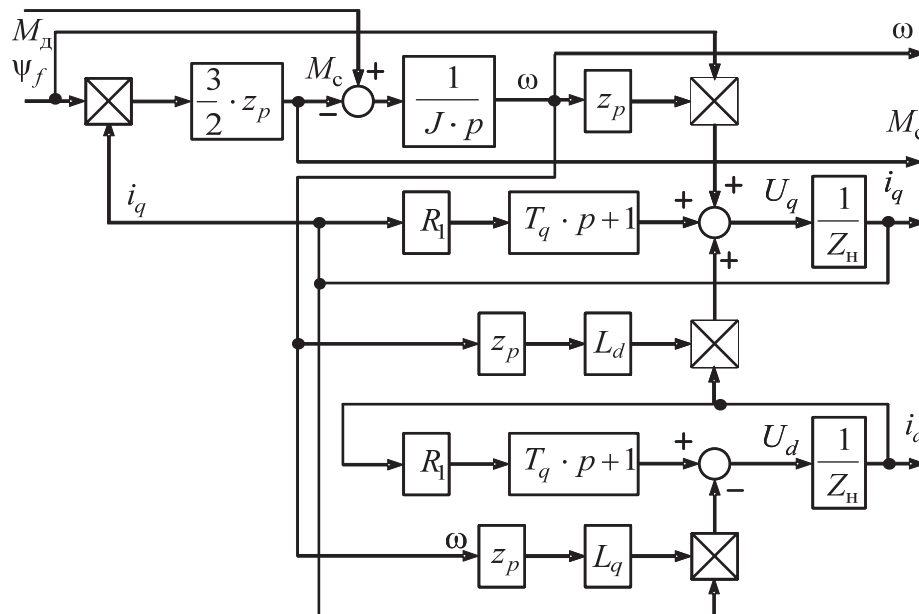


Рис. 3. Структурная схема эквивалентного двухфазного синхронного генератора в ортогональной системе координат  $d, q$

Fig. 3. Block diagram of equivalent two-phase synchronous generator in  $d, q$  orthogonal reference frame



Вращение генератора подчинено уравнению движения

$$M_d - M_c = J \frac{d\omega}{dt}, \quad (5)$$

где  $M_d$  – момент движения, развиваемый турбиной генератора при ее вращении потоком бурового раствора;  $J$  – момент инерции генератора с турбиной.

Структурная схема синхронного генератора с возбуждением от постоянных магнитов, составленная на основании уравнений (2)–(5), приведена на рис. 3.

При моделировании на входе и выходе двухфазного синхронного генератора установлены, соответственно, обратный и прямой преобразователи Парка. Такое схемное решение позволяет подавать на вход модели двухфазного генератора трехфазное напряжение и представлять результаты исследований в трехфазной системе координат  $A, B, C$ . Входной переменной двухфазного генератора является момент движения  $M_d$  и потокосцепление  $\Psi_f$  (рис. 3).

Для исследования работы источника питания в инклинометрической телесистеме в программной среде *MatLab-Simulink* составлена программа имитационного моделирования электромашинного источника питания (рис. 4). Разгон и вращение генератора осуществляется асинхронным электроприводом с частотным регулированием скорости с широтно-импульсным регулированием напряжения преобразователя частоты [12, 14, 15]. Модель электропривода на рис. 4 не показана. Генератор, исследуемый в имитационной модели, имеет следующие основные параметры:  $R_1=0,27$  Ом;

$L_q=L_d=0,33 \cdot 10^{-3}$  Гн;  $\Psi_f=0,073$  Вб. При моделировании переходных процессов момент сопротивления синхронного генератора  $M_c$  учтен реактивной нагрузкой для приводного асинхронного двигателя. Момент инерции генератора приведен к валу асинхронного двигателя.

Обмотки статора генератора (рис. 4) подключены к трехфазному мостовому выпрямителю Universal Bridge 1. Выпрямленное пульсирующее напряжение сглаживается емкостным фильтром на конденсаторе  $C1$ , сопротивления подводящих к конденсатору проводников учитываются резистором  $R1$ . Нагрузка  $R5$  подключена к емкостному фильтру  $C1$  через инвертор напряжения Universal Bridge 2.

Основной нагрузкой синхронного генератора является электрический контур, образованный излучателем – диполем, один электрод которого – колонна, другой – буровой инструмент. Ток растекается в породе, окружающей скважину. Колонна и буровой инструмент отделены изолятором и немагнитным удлинителем. Основной ток замыкается по контуру между колонной и буровым инструментом. Часть тока – ток утечки – замыкается между колонной и антенной на поверхности земли. Антенна на поверхности земли по беспроводному электромагнитному каналу связи фиксирует токи утечки в толще породы. В дальнейшем по полученной информации наземные устройства определяют азимут и зенитный угол ствола скважины. Характер протекания тока от скважинного синхронного генератора через диполь по породе в земной коре аналогичен протеканию тока через актив-

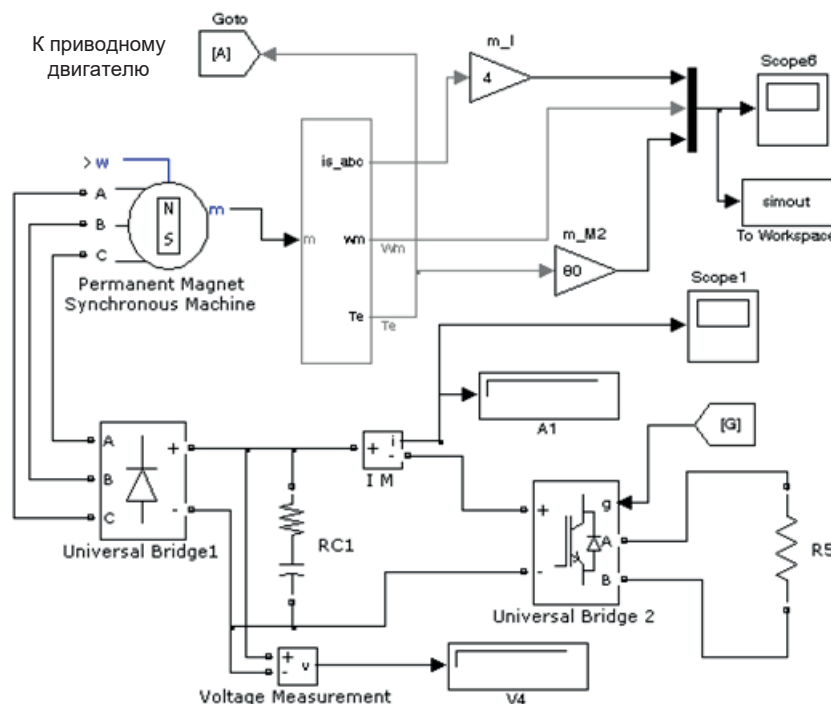


Рис. 4. Функциональная имитационная модель электромашинного источника питания с нагрузкой в инклинометрической телесистеме

Fig. 4. Functional simulation model of electric generator power supply with load in directional surveying system while drilling

ную нагрузку. В модели активная нагрузка учитывается резистором  $R5$ . Сопротивление резистора  $R5=0,5-10$  Ом в зависимости от типа породы и ее влажности.

На рис. 5 приведены графики переходных процессов скорости генератора  $\omega(t)$ , его электромагнитного момента  $M_c(t)$  и токов трех фаз  $i_A(t)$ ,  $i_B(t)$ ,  $i_C(t)$  при пуске приводного двигателя генератора и плавного увеличения скорости. Электромагнитный момент электрической машины в генераторном режиме работы имеет тормозной характер и условно-отрицательный знак.

Пуск приводного асинхронного двигателя синхронного генератора осуществляется от преобразователя частоты через задатчик интенсивности, и, как показано на рис. 5, скорость приводного двигателя и синхронного генератора  $\omega(t)$  изменяются плавно. При отсутствии колебаний скорости генератора его электромагнитный момент  $M_c(t)$  существенно колеблется. Это объясняется, прежде всего, тем, что вся нагрузка синхронного генератора питается через выпрямительный мост (*Universal Bridge1*, рис. 3).

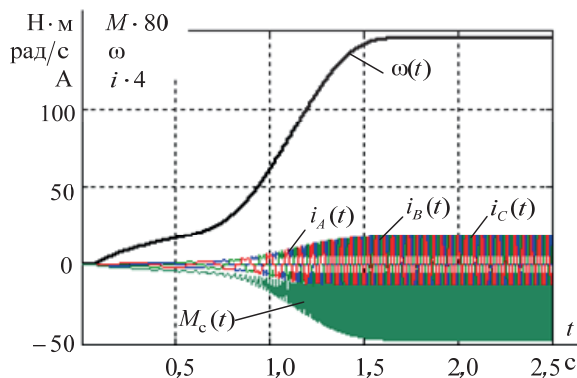


Рис. 5. Графики переходных процессов скорости синхронного генератора  $\omega(t)$ , его электромагнитного момента  $M_c(t)$  и токов фаз  $i_A(t)$ ,  $i_B(t)$ ,  $i_C(t)$  при пуске приводного двигателя

Fig. 5. Transients in speed  $\omega(t)$ , electromagnetic torque  $M_c(t)$  of synchronous generator and phase currents  $i_A(t)$ ,  $i_B(t)$ ,  $i_C(t)$  for starting a driving motor

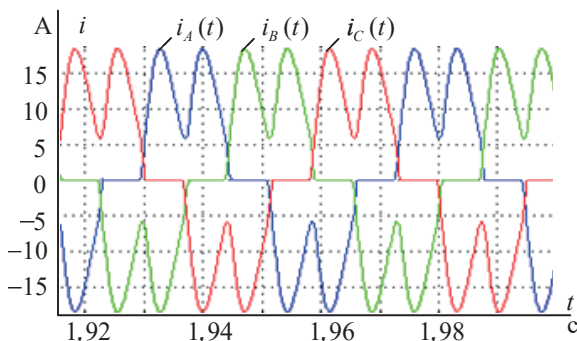


Рис. 6. Развернутая осциллограмма токов фаз статора  $i_A(t)$ ,  $i_B(t)$ ,  $i_C(t)$  синхронного генератора в установившемся режиме

Fig. 6. Detailed oscillogram of stator phase currents  $i_A(t)$ ,  $i_B(t)$ ,  $i_C(t)$  of synchronous generator in steady-state mode

Через обмотки статора синхронного генератора протекает прерывистый ток выпрямительного моста. Развернутая осциллограмма токов фаз статора синхронного генератора приведена на рис. 6.

Прерывистые токи фаз статора генератора вызывают колебания его электромагнитного момента. Эти дополнительные возмущения также сокращают срок службы скважинного синхронного генератора забойной инклинометрической телесистемы, так как разрушают изоляцию обмоток статора генератора, особенно в лобовых частях.

#### Экспериментальные исследования электромашиного источника питания забойной инклинометрической телесистемы

При всех внешних и внутренних воздействиях на целостность синхронного генератора забойной инклинометрической телесистемы его работоспособность должна сохраняться до окончания процесса бурения скважины, т. е. в течение 300–400 часов. Несмотря на относительную простоту конструкции и изготовления синхронного генератора, он является самым ненадежным узлом забойной инклинометрической телесистемы.

Окончательная проверка работоспособности электромашиного источника питания забойной инклинометрической телесистемы проводится на лабораторном стенде (рис. 7).

На стенде производятся:

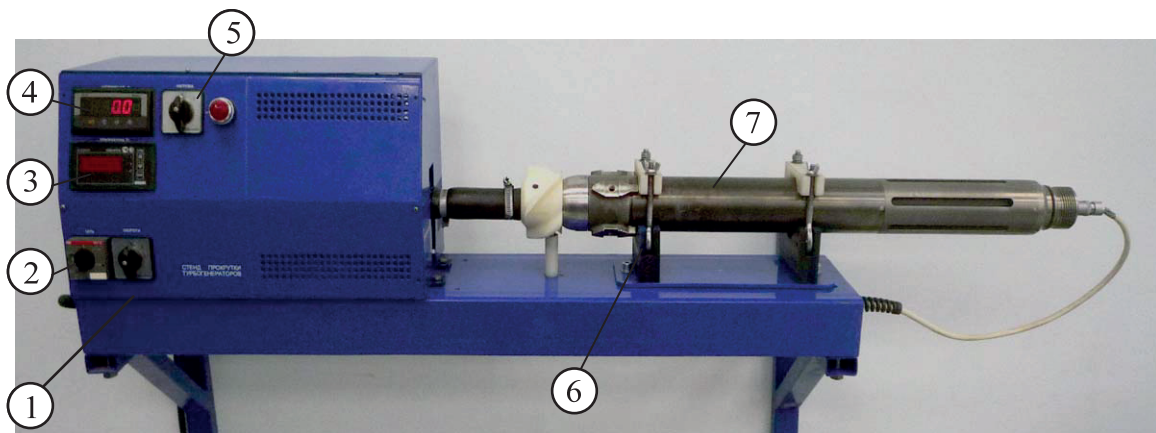
- обкатка подшипников и притирка сальника высокого давления к вращающемуся валу генератора;
- снятие внешней характеристики генератора;
- проверки отсутствия протекания трансформаторного масла из корпуса генератора и компенсатора давления;
- отсутствие короткого замыкания между обмотками генератора и его корпусом;
- отсутствие межвитковых замыканий в обмотках генератора.

Так как срок службы генератора забойной инклинометрической телесистемы вследствие особенностей его конструкции и условий работы ограничен, то его испытания проводят также за короткое время. Отсутствие межвитковых замыканий в обмотках генератора проверяют при вращающемся генераторе частотно-регулируемым электроприводом стенда на двух фиксируемых установившихся скоростях: 98 и 145 рад/с при перегреве генератора на  $10^\circ\text{C}$  относительно температуры окружающей среды за 15 мин.

Для генератора, прошедшего лабораторные испытания, отпечатывается сертификат соответствия.

#### Выводы

1. Анализ выхода из строя синхронных генераторов инклинометрических систем приводит к выводу о необходимости компенсации давления бурового раствора на генератор с помощью резиновых компенсаторов.



**Рис. 7.** Внешний вид стенда для испытания синхронного генератора забойной инклинометрической телесистемы: 1 – корпус стенда с асинхронным двигателем и преобразователем частоты; 2 – сетевой автомат включения стенда; 3 – индикатор температуры синхронного генератора; 4 – вольтметр; 5 – переключатель нагрузки генератора; 6 – датчик температуры; 7 – синхронный генератор

**Fig. 7.** Exterior of stand for testing synchronous generator for downhole directional survey measure while drilling: 1 is the cabinet of stand with induction motor and frequency converter; 2 is the power automatic circuit breaker of the stand; 3 is the temperature indicator of synchronous generator; 4 is the voltmeter; 5 is the switching device of generator load; 6 is the temperature sensor; 7 is the synchronous generator

2. Установлено, что синхронный генератор инклинометрической телесистемы, нагруженный через единственный выпрямитель, создает внутренние колебания электромагнитного момента, приводящие к увеличению вероятности преждевременного выхода из строя его обмоток.
3. Установлено, что применение в инклинометрической системе инвертора напряжения с гальванической развязкой нескольких нагрузок различной мощности позволяет уменьшить вероятность появления помех при обработке сигналов акселерометров.
4. Прокрутка и предварительный комплекс испытаний совместно с конструктивными решения-

ми при изготовлении синхронных генераторов инклинометрических телесистем позволили увеличить их срок службы при бурении скважин до 400 часов.

5. Установлено, что использование автоматизированных систем контроля синхронных генераторов инклинометрических телесистем позволяет произвести их функциональный контроль, сэкономить рабочее время и увеличить надежность электромашинных источников питания.

*Исследование проводится в Томском политехническом университете в рамках гранта Программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ООО НПФ «ГОРИЗОНТ». Стратегия развития геонавигационного оборудования / В.М. Григорьев, М.Г. Аблеев, В.А. Камоцкий, Г.К. Файзрахманов, О.В. Филимонов // НТВ «Каротажник». – 2016. – Вып. 7 (265). – С. 70–86.
2. Чупров В.П., Васильев А.В., Кудряшов А.А. Коррекция влияния намагниченности компоновки низа буровой колонны на измерения азимута при навигации скважин с помощью телесистем // НТВ «Каротажник». – 2016. – Вып. 7 (265). – С. 131–135.
3. Хузина Л.Б., Любимова С.В., Шайхутдинова А.Ф. Техника для снижения сил трения при бурении горизонтальных участков скважин // Нефтепромысловое дело. – 2016. – № 9. – С. 38–42.
4. Система контроля процесса бурения «ГЕОСЕНСОР». Состояние и перспективы / В.М. Григорьев, И.В. Меньшиков, А.С. Галеев, Г.К. Файзрахманов, А.Р. Сулейманов, О.В. Филимонов // НТВ «Каротажник». – 2016. – Вып. 7 (265). – С. 86–95.
5. Чупров В.П., Шайхутдинов Р.А., Бикинеев А.А., Бельков А.В. и др. Опыт эксплуатации наддолжных модулей при бурении скважин // НТВ «Каротажник». – 2011. – Вып. 5 (203). – С. 16–26.
6. Аксельрод С.М., На повестке дня – полная автоматизация бурения (по материалам зарубежной печати) // НТВ «Каротажник». – 2016. – Вып. 4 (262). – С. 94–125.
7. Леонов С.В., Муравлев О.П., Каранкевич А.Г. Опыт разработки герметичных электромашинных источников питания инклинометрических устройств // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 7. – С. 162–165.
8. Балагуров В.А., Галтеев Ф.Ф. Электрические генераторы с постоянными магнитами. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 280 с.
9. Данилевич Я.Б., Кочнев А.В. Синхронный генератор небольшой мощности с постоянными магнитами // Электричество. – 1996. – № 4. – С. 27–29.
10. Rymarski Z. Control Systems of Single-Phase Voltage Source Inverters for a UPS // IFAC Proceedings Volumes. – 2012. – V. 45. – P. 316–321.
11. Rashid M.H. Power Electronics Handbook, 4<sup>th</sup> ed. – New York: Butterworth-Heinemann, 2017. – 1522 p.
12. Coordinated control of multifunctional inverters for voltage support and harmonic compensation in a grid-connected microgrid /



- S.Yo.M. Mousavi, A. Jalilian, M. Savaghebi, J. M. Guerrero // Electric Power Systems Research. – 2018. – V. 155. – P. 254–264.
13. Транзисторный преобразователь частоты: пат. Рос. Федерации № 2614045; заявл. 06.04.16; опубл. 22.03.17, Бюл. № 9. – 2 с.
14. Удуг Л.С., Чернышев А.Ю., Гусев Н.В. Разработка и моделирование асинхронных электроприводов со скалярным управлением // Изв. вузов. Электромеханика. – 2015. – № 6 (359). – С. 43–49.
15. Fateh M., Abdellatif R. Comparative study of integral and classical backstepping controllers in IFOC of induction motor fed by voltage source inverter // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42. – P. 17953–17964.
16. Бут Д.А. Анализ и расчет синхронных машин с возбуждением от постоянных магнитов // Электричество. – 1996. – № 6. – С. 25–32
17. An inverter design for a new permanent magnet synchronous generator / G. Naki, I. Erdal, G. Halil, K. Erol // International journal of hydrogen energy. – 2017. – V. 42. – P. 17723–17132.
18. Tripathi S.M., Tiwari A.N., Deependra Singh. Grid-integrated permanent magnet synchronous generator based wind energy conversion systems: a technology review // Renewable and sustainable energy reviews. – 2015. – V. 51. – P. 1288–1305.
19. Lertnuwat Ch., Oonsivilai A. Stability for wind turbine using observer method with permanent magnet synchronous generator (PMSG) // International conference on alternative energy in developing countries and emerging economy 2017 AEDCEE. – Bangkok, Thailand, 25–26 May 2017. – P. 122–127.
20. Application of nonlinear predictive control for changing the battery using wind energy with permanent magnet synchronous generator / R. Aissou, T. Rekioua, D. Rekioua, A. Tounzi // International journal of hydrogen energy. – 2016. – V. 41. – P. 20964–20973.

*Поступила 19.03.2018 г.*

#### **Информация об авторах**

**Чернышева Т.А.**, старший преподаватель школы базовой инженерной подготовки отделения общетехнических дисциплин Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Чернышев И.А.**, кандидат технических наук, доцент инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Чернышев А.Ю.**, кандидат технических наук, доцент инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 622.248.5:531.7:621.311.6

## ELECTRIC GENERATOR POWER SUPPLY SOURCE FOR DOWNHOLE DIRECTIONAL SURVEY MEASURE WHILE DRILLING

**Tatyana A. Chernysheva<sup>1</sup>,**

cherta@tpu.ru

**Igor A. Chernyshev<sup>1</sup>,**

chia@tpu.ru

**Aleksandr Yu. Chernyshev<sup>1</sup>,**

ach@tpu.ru

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

**Relevance** of the research is associated with the need to develop the reliable electric generator power supply sources for downhole directional survey measure while drilling.

**The main aim** is to research the electric generator power supplies, which will take into account operational conditions in controlled directional wells while their drilling.

**Methods** of the research are based on using Automatic Control Theory and imitational simulation under MatLab-Simulink software environment.

**Results.** The authors have determined the design of synchronous generator of downhole directional survey measure while drilling for increased reliability of the generator and developed the functional diagram of electronic part of the power supply of directional survey measure while drilling that allows dividing the information processing channel and data transmission channel to ground surface receivers. The electric generator power supply was simulated taking into account loading of a data transmission channel. The obtained simulation researches were validated by the experimental researches both on laboratory testbench and in field drilling of the controlled directional wells.

**Findings.** The authors found out that to increase reliability of synchronous generators of directional survey measure while drilling one need to equalize the pressures of drilling mud fluid and insulating oil, which fills the generator interiors, by means of rubber compensators. Synchronous generators of directional survey measure while drilling that is loaded via sole rectifier generates internal oscillations of electromagnetic torque, which cause the increasing probability of premature failure of its windings. It was established that using voltage source inverter with galvanic coupling of several loads of various power capacity allows decreasing probability of interferences while processing accelerometer signals. Pre-testing, simulation and design improvements of synchronous generators for directional survey measure while drilling allow increasing their service life for drilling wells. We found that using automated control systems of synchronous generators for directional survey measure while drilling allows controlling their function, saving operational time and increasing reliability of electric generator power supplies.

### Key words:

Directional Survey MWD (measure while drilling), synchronous generator, permanent magnets, pressure compensator, voltage source inverter.

The research was carried out at Tomsk Polytechnic University within the grant of Tomsk Polytechnic University Competitiveness Enhancement Program.

### REFERENCES

1. Grigoriev V.M., Ableev M.G., Kamotssky V.A., Faizrakhmanov G.K., Filimonov O.V. OOO NPF GORIZONT LLC. Geonavigation equipment development strategy. *Scientific-technical herald Karotazhnik*, 2016, vol. 265, no. 7, pp. 70–86. In Rus.
2. Chuprov V.P., Vasiliev A.V., Kudryashov A.A. Correction for the effect of bottomhole assembly magnetization on azimuth measurements in borehole navigation by telesystems. *Scientific-technical herald Karotazhnik*, 2016, vol. 265, no. 7, pp. 131–135. In Rus.
3. Khuzina L.B., Lyubimova S.V., Shaikhutdinova A.F. The technique of friction forces reduction when drilling wells horizontal sections. *Neftepromyslovoe delo*, 2016, no. 9, pp. 38–42. In Rus.
4. Grigoriev V.M., Menshikov I.V., Glev A.S., Faizrakhmanov G.K., Suleymanov A.R., Filimonov O.V. Geosensor drilling control system current state and prospects. *Scientific-technical herald Karotazhnik*, 2016, vol. 265, no. 7, pp. 86–95. In Rus.
5. Chuprov V.P., Shaykhutdinov R.A., Bikineev A.A., Belkov A.V. [Experience of using above-bit modules in borehole drilling. *Scientific-technical herald Karotazhnik*, 2011, vol. 203, no. 5, pp. 16–26. In Rus.
6. Akselrod S.M. A complete automation of drilling is on the agenda (based on foreign publications). *Scientific-technical herald Karotazhnik*, 2016, vol. 262, no. 4, pp. 94–125. In Rus.
7. Leonov S.V., Muravlev O.P., Karankevich A.G. Development of pressure tight electric generator power supplies for survey measure while drilling. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2005, vol. 308, no. 7, pp. 162–165. In Rus.
8. Balagurov V.A., Galteev F.F. *Elektricheskie generatory s postoyannymi magnitami* [Electric generators with permanent magnets]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1988. 280 p.
9. Danilevich Ya.B., Kochnev A.V. Sinkhronniy generator nebolshoy moshchnosti s postoznnimi magnitami [Investigation of low-power synchronous generator with permanent magnets]. *Elektrichestvo*, 1996, no. 4, pp. 27–29.
10. Rymarski Z. Control Systems of Single-Phase Voltage Source Inverters for a UPS. *IFAC Proceedings Volumes*, 2012, vol. 45, pp. 316–321.

11. Rashid M.H. *Power Electronics Handbook*, 4<sup>th</sup> ed. New York, Butterworth-Heinemann, 2017. 1522 p.
12. Mousavi S.Yo.M., Jalilian A., Savaghebi M., Guerrero J.M. Coordinated control of multifunctional inverters for voltage support and harmonic compensation in a grid-connected microgrid. *Electric Power Systems Research*, 2018, vol. 155, pp. 254–264.
13. Zeman S.K., Petrovich V.P., Chernyshev A.Yu., Chernyshev I.A. *Tranzistorniy preobrazovatel chastoti* [Transistor frequency converter]. Patent RF, no. 2614045, 2017.
14. Udut L.S., Chernyshev A.Yu., Gusev N.V. Development and simulation of induction motor drives with scalar control. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Elektromekhanika. (Russian Electromechanics)*, 2015, no. 3 (539), pp. 43–49. In Rus.
15. Fateh M., Abdellatif R. Comparative study of integral and classical backstepping controllers in IFOC of induction motor fed by voltage source inverter. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, pp. 17953–17964.
16. Bout D.A. Analiz i raschet sinkhronnykh mashin s vozbuzhdeniem ot postoyannykh magnitov [Analysis and calculation of synchronous machines with permanent magnet excitation]. *Elektrichestvo*, 1996, no. 6, pp. 25–32.
17. Naki G., Erdal I., Halil G., Erol K. An inverter design for a new permanent magnet synchronous generator. *International journal of hydrogen energy*, 2017, vol. 42, pp. 17723–17132.
18. Tripathi S.M., Tiwari A.N., Deependra Singh. Grid-integrated permanent magnet synchronous generator based wind energy conversion systems: a technology review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2015, vol. 51, pp. 1288–1305.
19. Lertnuwat Ch., Oonsivilai A. Stability for wind turbine using observer method with permanent magnet synchronous generator (PMSG). *International conference on alternative energy in developing countries and emerging economy 2017 AEDCEE*. Bangkok, Thailand, 25–26 May 2017. pp. 122–127.
20. Aissou R., Rekioua T., Rekioua D., Tounzi A. Application of nonlinear predictive control for changing the battery using wind energy with permanent magnet synchronous generator. *International journal of hydrogen energy*, 2016, vol. 41, pp. 20964–20973.

Received: 18 March 2018.

#### Information about the authors

**Tatyana A. Chernysheva**, senior lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Igor A. Chernyshev**, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Aleksandr Yu. Chernyshev**, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 550.837.76

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОГЕННО-ЗАКРЕПЛЕННЫХ ГРУНТОВ ОСНОВАНИЯ ФУНДАМЕНТОВ РАДИОЛОКАЦИОННЫМ И СЕЙСМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ В УСЛОВИЯХ ДЛИТЕЛЬНО ЭКСПЛУАТИРУЕМОГО ОБЪЕКТА КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ

Фоменко Николай Евгеньевич<sup>1</sup>,  
fnegeophyskohle@yandex.ru

Капустин Владимир Викторович<sup>2</sup>,  
1391854@mail.ru

Гапонов Дмитрий Александрович<sup>3</sup>,  
geophysics@land.ru

Фоменко Людмила Николаевна<sup>4</sup>,  
detush@yandex.ru

<sup>1</sup> Институт наук о Земле Южного федерального университета,  
Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 40.

<sup>2</sup> ООО «НИИГеотех»,  
Россия, 110024, г. Москва, 2-я ул. Энтузиастов, д. 5, стр. 39.

<sup>3</sup> ОАО «Геострой-Ф»,  
Россия, 344064, г. Ростов-на-Дону, ул. Днепроградская, 54.

<sup>4</sup> Донской государственный технический университет,  
Россия, 344022, г. Ростов-на-Дону, ул. Социалистическая, 162.

**Актуальность** исследования обусловлена возрастающими требованиями к использованию объемных геофизических методов неразрушающего контроля для диагностики укрепленных посредством спецтампонажных работ грунтов основания фундаментов, где обязательным атрибутом является геофизический контроль качества упрочения в дополнение к дискретным измерениям на образцах, отобранных в специальных шурфах и скважинах.

**Цель работы:** 1) анализ физико-геологической и технической обстановок на объекте исследования с последующим составлением физико-геологических и физико-технических моделей для выбора комплекса современных геофизических технологий неразрушающего контроля и способов обработки результатов измерений с помощью специализированных обрабатывающих комплексов; 2) исследование состояния техногенно-закрепленных грунтов основания фундаментов георадиолокационным и сейсморазведочными методами в условиях длительно эксплуатируемого объекта культурного наследия регионального значения «Мемориальное здание Б. Дом Алафузова» 1880 г. в г. Таганроге.

**Методы исследования:** 1) радиолокационная съёмка внутри и снаружи здания по параллельным профилям, проложенным вдоль стен на расстоянии 2,5 м друг от друга; 2) сейсморазведка методами: а) продольного профилирования с многоточечной системой наблюдений; б) сейсмодпросвечивания по схеме поверхность–подвал с шагом между пунктами приема колебаний 1 м и запись сейсмограмм при времени регистрации 256 мс, частоте дискретизации 4000 Гц и развёртке 100 мс.

**Результаты.** Реализован конкретный пример постановки и решения задач контроля качества закрепления грунтов основания фундаментов геофизическими методами в условиях длительной эксплуатации строительных зданий и сооружений, а именно: 1) георадарной съёмкой установлена зона закрепления грунтов по показателю  $Q$ -factor на глубину и по мере удаления от граней фундамента; 2) сейсморазведочными работами получены показатели: а) степени закрепления грунтов ( $K$ ), непосредственно возле фундамента и по мере удаления от него на расстоянии до 5 м; б) модуля деформации ( $E_{\text{деф}}$ ) грунтов возле боковых кромок фундамента и на удалении от них на расстоянии до 5 м; в) скоростей распространения упругих волн в закреплённом грунте в горизонтальном сечении под подошвой фундамента. Результаты выполненных исследований проанализированы на предмет совершенствования комплекса малоглубинных геофизических методов. С этой целью произведен краткий обзор отечественных и зарубежных публикаций по малоглубинной геофизике на строительных и археологических объектах.

### Ключевые слова:

Показатель закрепления грунтов основания фундаментов, георадиолокационный профиль, разрезы атрибута  $Q$ -factor, сейсмические профили, распространение упругих волн вблизи и на удалении от стен.

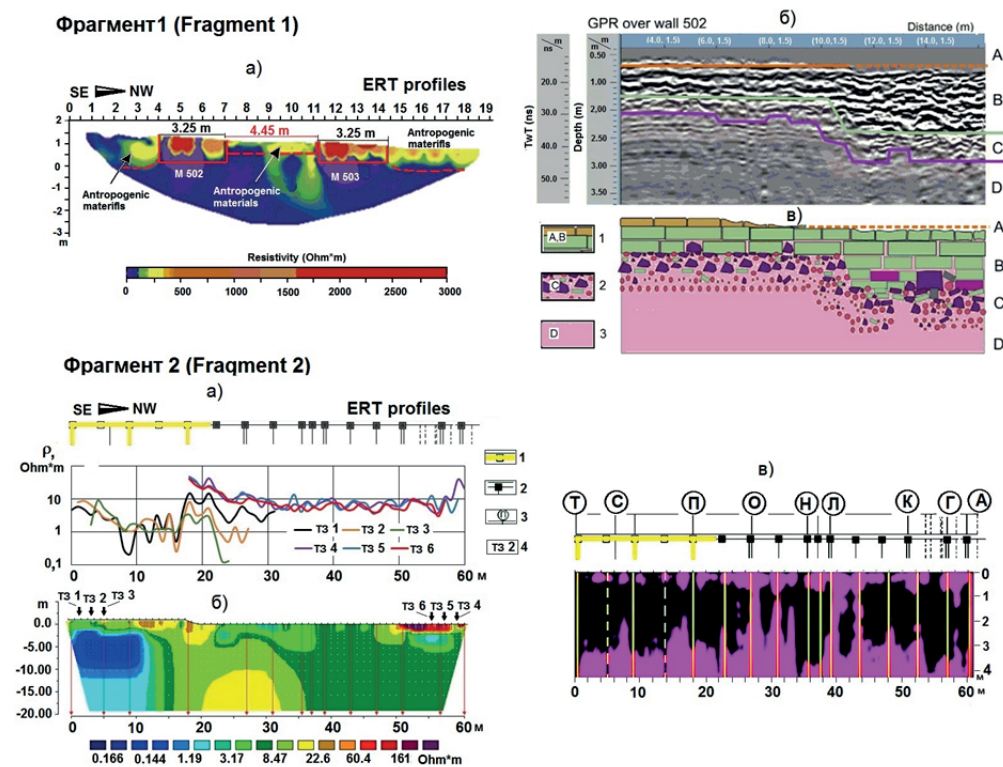
### Обзор состояния проблемы

Актуальность проведенных исследований обусловлена возрастающими требованиями к использованию объемных геофизических методов неразрушающего контроля для диагностики укрепленных посредством спецтампонажных работ грунтов основания фундаментов, где обязатель-

ным атрибутом является геофизический контроль качества упрочения в дополнение к дискретным измерениям на образцах, отобранных в специальных шурфах и скважинах. При этом следует подчеркнуть, что оценка качества закрепления грунтовых массивов является довольно сложной задачей и поэтому полученные результаты представля-

ют определенный научный и практический интерес. С их учетом ниже приведен локальный аналитический обзор по совершенствованию существующих и разработке новых прогрессивных технологий малоглубинной геофизики. На первый план, соответственно, выдвигается решаемая проблема по контролю геофизическими методами качества закрепления неустойчивых, преимущественно просадочных грунтов. В последние годы научные публикации на эту тему в отечественных журналах посвящены в основном использованию метода радиолокационного зондирования (РЛЗ), как одного из наиболее современных и легко реализуемых в полевых условиях с получением качественных визуальных результатов в режиме реального времени [1–6]. В зарубежных источниках приме-

нению георадарных съемок также придается большое значение. Многочисленными примерами, включая изучение памятников архитектурного наследия, показано, что результативность РЛЗ при благоприятных физико-геологических условиях – это прежде всего эффективная визуализация локальных природных и техногенных объектов, присутствующих в разрезах верхней части земной коры [7–9]. В более сложной физико-геологической обстановке, в основном в низкоомных средах, обусловленных повышением влажности, присутствием глинистых отложений и др., при анализе данных РЛЗ применяют специальные приемы обработки. Используются основные принципы комплексирования и комплексной интерпретации. Поясняющей иллюстрацией является рис. 1, на



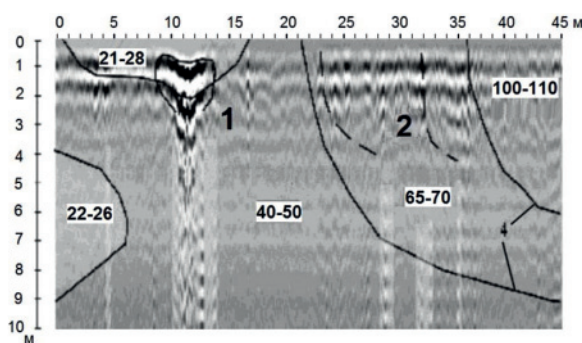
**Рис. 1.** Результаты комплексных электроразведочных работ методами электротомографии и георадиолокации при исследовании: культурного памятника Сайт Сегада I на северо-востоке Испании (Фрагмент 1); на участке свайного поля легкоатлетического манежа на стадионе «Труд» в г. Ростове-на-Дону (Фрагмент 2). Фрагмент 1: а) геоэлектрический разрез 2D-ERT с использованием гибридной установки Веннера-Шлюмберже (40 электродов с интервалом 0,5 м); б, в) радарограмма внутренней структуры (б) и инженерно-геологический разрез (в) стены 502 в относительно высокоомном грунте (1 – кирпичный фундамент, 2 – валунно-галечный слой, 3 – песчано-суглинистый грунт); Фрагмент 2: а, б) кривые электропотенциального томографического зондирования в форме электропрофилирования (а) и геоэлектрический разрез 2D, полученный в программе Res2DInv (б) вдоль свай, перекрытых ростверками и фундаментной плитой; (1 – фундаментная плита, 2 – ростверк, 3 – обозначение свай в грунте, 4 – точки электропотенциального томографического зондирования); в) радарограмма свайных конструкций в низкоомном грунте, выраженная показателем атрибутов волнового поля

**Fig. 1.** Results of complex electrical prospecting works by electro-tomography and GPR-radar methods when researching: cultural memorial Sait Segeda I at North-East of Spain (fragment 1); at the site of pile field of the track-and-field arena at the stadium «Trud» in Rostov-on-Don (fragment 2); Fragment 1: a) 2D-ERT geoelectrical section using hybrid installation Wenner-Schlumberger (40 electrodes with 0,5 m gap); б, в) radarogram of inner structure (б) and engineering geological section (в) of the wall 502 at relatively high ground (1 is the brick foundation, 2 is the boulder-pebble layer, 3 is the sandy-loam ground); Fragment 2: а, б) electric-potential tomography sounding curves in shape of electrical profiling (а) and 2D geoelectrical section obtained into Res2DInv program (б) along piles overlapped by grillages and foundation plate; (1 is the foundation plate, 2 is the grillage, 3 is the designation of the piles in ground, 4 are the points of the electric-potential tomography sounding); в) radarogram of the pile constructions into the low-resistance ground expressed by attributes index of wave field



котором, по данным анализа литературных источников, приведены фрагменты детального картирования георадарной съемкой различных фундаментных конструкций. Фрагмент А заимствован из работы [10] и поясняет эффективность РЛЗ при исследовании культурного памятника Сайт Сегеда I на северо-востоке Испании (остатки древнего города, упоминаемого в римских источниках Пиренейского полуострова, особенно кельтской войны, с 153 по 133 г. до н.э.). Фрагмент Б отображает результаты РЛЗ на территории строительства крытого манежа на стадионе «Труд» в г. Ростове-на-Дону [11]. Съемка РЛЗ в обоих случаях производилась совместно с электропрофилированием-электронзондированием, что является необходимым элементом комплексирования и позволяет по полученным результатам выявлять области повышенной электропроводности. В практике РЛЗ такие случаи встречаются повсеместно, что вызывает необходимость исследований по разработке и совершенствованию новых, нестандартных приемов интерпретации данных РЛЗ и электронзондирования. К таким приемам относится программный пакет «Георадар-Эксперт», использованный при интерпретации материалов РЛЗ на стадионе «Труд» [11]. Программа основана на фильтрации сигналов волнового поля методом вейвлет-декомпозиции с коэффициентами разложения сигнала высших уровней. Разработка подобных программ – пример применения внутриметодного комплексирования.

Показательным примером внутриметодного комплексирования РЛЗ является разработка С.М. Простова и Н.Ю. Никулина [3, 4]. Авторы обращают внимание на ограниченные режимы методики георадиолокации, которые не в полной мере обеспечивают требуемую информативность при интерпретации радарограмм, не адаптированы к решению задач локализации ослабленных зон в естественных и техногенных массивах с оценкой качества их укрепления.



**Рис. 2.** Радарограмма функции  $F$  с результатами вертикального электрического зондирования (ВЭЗ) для расстояния  $AB=22$  м: 1 – зона интенсивного разуплотнения; 2 – трещины отрыва (по С.М. Простову, Н.Ю. Никулину, 2015 г.)

**Fig. 2.** Radarogram of  $F$  function with the results of vertical electrical sounding (VES) for spacing  $AB=22$  m: 1 is the intensive decompaction zone; 2 are the cracks of breakaway (according to S.M. Prostov, N.Yu. Nikulin, 2015)

Проведенными исследованиями показано, что с помощью разработанного алгоритма разбиения поля на элементы заданных размеров и посредством суммирования измеренных сигналов в пределах этих элементов достигается построение интегрированных радарограмм, аналогичных геоэлектрическим разрезам с определением истинной глубины зондирования (рис. 2).

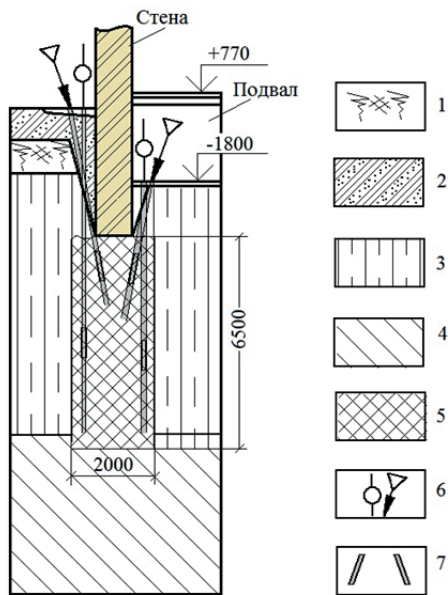
В результате выполненных разработок (С.М. Простов, Н.Ю. Никулин, 2015 г.) предлагается создание георадара в одном (едином) аппаратном блоке на принципах изопараметрии, что позволит на основе двух зондовых (разнесенных по расстоянию в зависимости от частоты) устройств получать количественные показатели электропроводности среды. Отметим, что разработки и применение новых программных продуктов в рамках внутриметодного комплексирования для расшифровки данных РЛЗ проводятся и в других публикациях [9, 12]. Однако в подавляющем большинстве случаев при решении инженерно-геологических задач, включая задачи контроля и мониторинга процессов закрепления грунтов основания, оптимальным решением является применение комплекса геофизических методов, в котором совместно с РЛЗ применяются акустические и сейсмоакустические методы. Именно они позволяют получать количественные характеристики прочностных показателей, необходимых в расчетах при проектировании и в процессе строительства и реконструкции тех или иных объектов [13–15]. Основной для формирования рационального (оптимального) комплекса геофизических методов с обязательным включением сейсмоакустических является многоуровневый анализ геолого-геофизической и геолого-технической обстановок на объекте исследований с соответствующим составлением геолого-геофизических и геолого-технических моделей. Публикации такого плана приводятся в работах [16–21].

#### Характеристика объекта исследований и постановка задачи

Укрепление грунтов инъекционными способами широко применяется при строительстве объектов новых, реконструкции существующих и в условиях реставрации и поддержания старинных зданий-памятников культурного наследия. К последним относятся здания МУЗ «Городская поликлиника № 2», «мемориальное здание Б. Дом Алафузова» 1880 г. по адресу ул. Греческая, 104 в г. Таганроге Ростовской области. Первоначальная форма дома к настоящему времени изменялась два раза. В первой половине XX в. к юго-восточному фасаду особняка был пристроен двухэтажный кирпичный корпус с большим балконом по центру главного фасада. После Великой Отечественной войны этот корпус был еще раз перестроен, и уже к его новому юго-восточному фасаду добавилась еще одна кирпичная пристройка. В настоящее время здание представляет собой сблокированные между

собой разновременные постройки, имеющие историко-культурную ценность. Здание двухэтажное, кирпичное, с подвалом и многоскатной вальмовой крышей. Пространственная жесткость обеспечивается совместной работой несущих стен и горизонтальным диском междуэтажных перекрытий. Фундаменты ленточные, каменные. Стены здания толщиной 550–690 мм. Перекрытие над подвалом – кирпичные своды по металлическим прокатным балкам. Перекрытие над первым этажом по деревянным балкам в виде кирпичных сводов по металлическим прокатным балкам. Здание испытывает деформации осадочного характера, которые визуально обнаруживаются в виде трещин в несущих и внутренних стенах здания. Известно, что перечисленные дефекты преимущественно вызываются длительной нагрузкой строений в инженерно-геологических условиях насыпных и просадочных грунтов с дополнительным воздействием локальных подтоплений [22].

Геологический разрез участка геофизических работ отображен на конструктивной схеме закрепления грунтов основания ленточного фундамента (рис. 3).



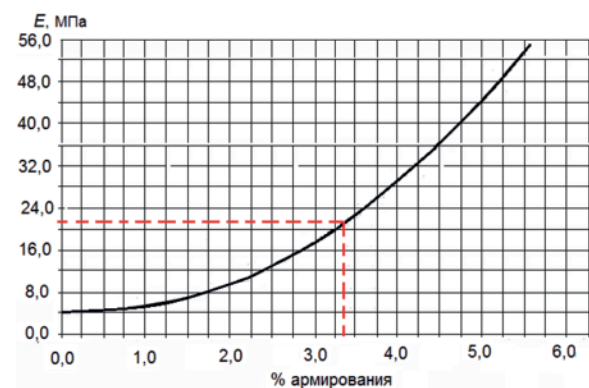
**Рис. 3.** Фрагмент конструктивной схемы закрепления грунтов основания ленточного фундамента здания МУЗ «Городская поликлиника № 2»: 1 – насыпной разнородный грунт-почва со строительным мусором; 2 – почвенно-растительный слой; 3 – суглинок легкий, пылеватый, просадочный, твердый; 4 – суглинок тяжелый пылеватый непросадочный, твердый; 5 – армированная смесь; 6 – вертикальная и наклонная скважины; 7 – инъекторы

**Fig. 3.** Fragment of constructive scheme of the banded foundation base of City hospital № 2: 1 is the bulk ground-soil with construction debris; 2 is the soil-vegetation layer; 3 is the loam light, dusty, subsidence, solid; 4 is the loam heavy, dusty, non-subsidence, solid; 5 is the reinforced mixture; 6 are the vertical and inclined walls; 7 are the injectors

Специфическими грунтами в разрезе являются техногенные (насыпные), почвенно-растительный комплекс и просадочные. Насыпные грунты пред-

ставлены неоднородным суглинистым грунтом со строительным мусором мощностью от 0,5 до 1,5 м. Почвенно-растительный комплекс имеет толщину от 0,5 до 2,1 м. Вниз по разрезу до глубины 9,9–12,70 м залегают суглинки, обладающие просадочными свойствами. Значение модуля деформации ( $E_{\text{деф}}$ ) по лабораторным определениям для них составляет 14,1 Мпа. Просадка грунтов под действием собственного веса при замачивании находится в диапазоне 7,69–14,82 см. Тип грунтовых условий по просадочности II. Наблюдается нарастающее увлажнение пород с глубиной за счет весенне-осенних дождевых осадков и снеготаяния. Подземные воды основного водоносного горизонта вскрыты на глубине 19,2–19,8 м. Амплитуда сезонного колебания уровня грунтовых вод 1,0–1,5 м.

В соответствии с приведенной на рис. 3 конструктивной схемой, армирование грунтов основания выполнено ниже подошвы фундамента до глубины от 6,0 до 7,5 м, то есть на всю просадочную толщу. Это достигается путем бурения скважин и нагнетания в них цементного раствора под давлением. После затвердения раствора происходит образование однородного по своим физико-механическим свойствам массива грунта непосредственно в основании фундаментов. Соответственно, в этом массиве прочностные показатели закрепленного основания регламентируются количеством нагнетаемого в скважины вяжущего (цементного или цементно-песчаного) раствора. При этом модули деформации армированного основания задаются проектом таким образом, чтобы снизить осадку основания и крен здания до допустимого уровня. В данном случае предельно допустимый модуль деформации задан (обозначен) в проекте показателем  $E_{\text{деф}}=22,0$  Мпа. Этот показатель соответствует деформации массива грунта закрепленного основания при условии его полного водонасыщения. Необходимый процент армирования основания фундаментов определяется по графику зависимости модуля деформации от процента армирования и составляет 3,3 % (рис. 4).



**Рис. 4.** Зависимость модуля деформации армированного грунта от процентного содержания его армирования затвердевшим цементом

**Pic. 4.** Dependence of the reinforced soil deformation modulus on the percentage of content strong cement

Следует отметить, что график, приведенный на рис. 4, получен опытным путем на многочисленных объектах посредством штамповых испытаний закрепленного массива и лабораторных исследований на образцах армированного грунта [23].

Модель объекта армирования в количественных скоростных и деформационных характеристиках представляется следующим образом:

1) на территории незакрепленных грунтов (НГ) логично считать, что осадочная толща на удалении до 5 м от граней фундамента по электрическим и скоростным свойствам незначительно отличается от грунтовой толщи, прилегающей к этим граням, если разуплотненностью последней пренебречь, учитывая её долговременную «слеживаемость». Следовательно, скорость распространения упругих продольных волн грунтов у бортов фундамента ( $V_p^{nr}$ ) можно оценить по формуле В.И. Бондарева, В.В. Писецкого для толщи песчано-глинистых грунтов выше уровня грунтовых вод (УГВ) [24]:

$$V_p^{nr} = \frac{(E_{деф} + 12)\sqrt{2(1-\nu)}}{0,154\sqrt{1-2\nu}}. \quad (1)$$

Поскольку значение модуля деформации  $E_{деф}$  для изучаемых грунтов по данным инженерных изысканий составляет 14,1 Мпа, а коэффициент Пуассона ( $\nu$ ) для дисперсных грунтов равен  $\nu=0,30$ , в результате вычислений получаем:  $V_p^{nr}=317$  м/с;

2) в зонах (полосах) *закрепленных грунтов* (ЗГ) следует учитывать, что у боковых граней фундамента и под нижней его границей осадочная толща обладает неодинаковой «способностью» к насыщению цементно-песчаным раствором. Поэтому следует ожидать повышенную степень инъекционно-упрочнения грунтов возле боковых граней фундамента и на глубину за счёт наклона части скважин в сторону фундамента с постепенным затуханием деформационных характеристик на некотором удалении от места инъекций. Другими словами, грунты, прилегающие к бортовым граням фундамента, в результате их более высокой пористости, будут испытывать насыщение в большей мере, нежели уплотнённые грунты в основании фундамента. По этим соображениям, с учетом проектного требования полного водонасыщения закрепленных грунтов, скорость распространения упругих продольных волн в них ( $V_p^{зг}$ ) следует оценивать по формуле В.И. Бондарева, В.В. Писецкого для условий залегания толщи песчано-глинистых грунтов ниже УГВ. Уравнение регрессии имеет вид:

$$V_p^{зг} = \frac{(E_{деф} + 18,9)\sqrt{2(1-\nu)}}{0,1517\sqrt{1-2\nu}}. \quad (2)$$

При расчетах коэффициент Пуассона, как и в предыдущем случае, принимаем  $\nu=0,30$ . Вычислениями получаем:  $V_p^{зг}=504$  м/с. Соотношение расчетных скоростей  $V_p^{зг}$  и  $V_p^{nr}$  принимаем как *коэффициент закрепления* грунта ( $k$ ), который в данном случае равен  $k=1,6$  и который можно принять за

базовый количественный показатель на предмет сравнения модельной картины, закрепленной инъекциями грунтовой толщи, с фактической.

*Объектом исследований* являлся анализ физико-геологических и физико-технических моделей для выбора и применения оптимального комплекса объемных геофизических методов при решении поставленной задачи по контролю качества закрепления грунтов под длительно эксплуатируемым мемориальным зданием культурного наследия «Дом Алафузова», 1880 г. по адресу ул. Греческая, 104 в г. Таганроге Ростовской области с охватом трех участков площади инъекцированных (армированных) грунтов основания ленточного фундамента.

*Цель работ* состояла в составлении базового трафарета-примера постановки и решения задач контроля качества закрепления грунтов основания фундаментов геофизическими методами в условиях длительной эксплуатации строительных зданий и сооружений посредством применения георадиолокационного и сейсморазведочного методов. Последние относятся к экспрессным, позволяющим, в отличие от дискретного точечного бурения, производить непрерывные площадные наблюдения при их относительно низкой стоимости и неразрушающем воздействии.

#### Методика работ

Первоначально исследовались геоэлектрические и сейсмогеологические условия участка геофизических работ посредством составления и многоуровневого анализа трех типов физико-геологических и физико-технических моделей. Первой моделью эмитировалась верхняя часть покровных отложений незатронутых техногенным воздействием, второй – та же толща осадков с локальными подземными включениями типа фундаментов. В третьей модели рассматривались инъекционно обновленные грунты с присутствием в них строительных подземных конструкций.

Исследование первой модели выполнялось на основе представлений об инженерно-геологических разрезах с нарастающим увлажнением осадочной толщи с глубиной, приводящим к сильному затуханию скоростей распространения как электромагнитных, так и сейсмоакустических волн. Исследование второй и третьей моделей осуществлялось с учётом известных сведений о резкой дифференцируемости физических свойств подземных строительных конструкций по отношению к вмещающему грунту [24].

Полевые работы, включающие РЛЗ, сейсморазведку методами преломленных волн (МПВ) и сейсмодпросвечивание, выполнялись в соответствии с нормативными требованиями [22, 24]. Съёмка РЛЗ произведена георадаром ОКО с антенным блоком 400 МГц. Использовался непрерывный способ перемещения последнего по заданным профилям с записью и одновременным представлением информации в форме радарограмм на дис-



плее ноутбука. Выбор интервала наблюдений определялся пространственной разрешающей способностью (минимальное расстояние по горизонтали, на котором могут быть различимы два отражающих объекта или их детали). Настройки, то есть установки параметров зондирования и записи профиля (количество точек по глубине и трасс в профиле, число накоплений, режим зондирования, шаг вдоль трассы, развертка по глубине, коэффи-

циент усиления и т. д.) задавались в соответствии с инструкцией по эксплуатации георадара и рекомендованными значениями в программе управления георадаром ОКО «GeoScan-32». Георадиолокационные наблюдения выполнялись как снаружи, так и внутри здания по трем параллельным профилям, проложенным вдоль стен на расстоянии 2,5 м друг от друга. Развертка по глубине составляла 200 нс, шаг зондирования – 50 мм, накопление

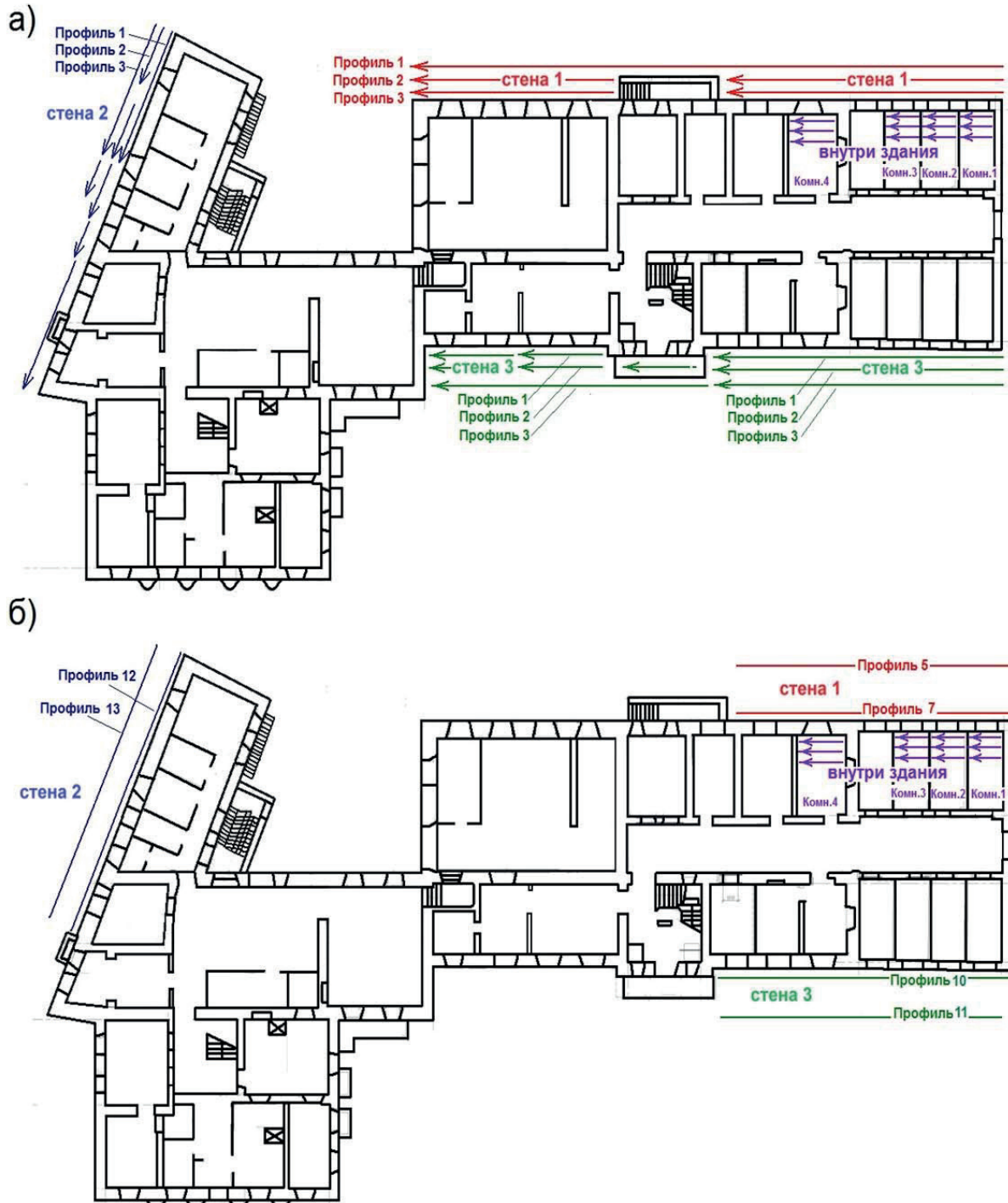


Рис. 5. Расположение георадиолокационных (а) и сейсмических (б) профилей снаружи и внутри здания

Fig. 5. Location of GPR (a) and seismic (b) profiles inside and outside the building

сигналов – 12 единиц. Схема (ситуационный план) расположения геофизических профилей, заснятых РЛЗ на исследуемом объекте, приведена на рис. 5, а. Сейсморазведочные профили размечались сопряженно с профилями РЛЗ (рис. 5, б). Первый сейсмический профиль прокладывался в непосредственной близости от стен, а второй – на расстоянии 5 м от них. Наблюдения выполнялись с использованием 24-канальной компьютеризированной сейсмостанции «Лакколит-24 М2». Профили отработаны по методикам продольного профилирования и сейсмодпросвечивания [24–26]. Применена многоточечная система наблюдений (пункты удара (ПУ) возле каждого сейсмоприёмника кувалдой весом 5 кг по металлической плите). Шаг между пунктами приема колебаний (ПП) составлял 1 м.

Для производства сейсмического просвечивания под подошвой фундамента использовалась сейсмическая коса, размещенная на первом профиле у стены 1. В обязательном порядке определялись расстояния между линией сейсмоприемников и линией удара. Регистрация колебаний при всех видах работ производилась на жесткий диск компьютера. Сейсмограммы записывались в формате SEG-Y. Время регистрации 256 мс, частота дискретизации 4000 Гц, развёртка 100 мс. Для улучшения соотношения сигнал/помеха на одно физическое наблюдение производилось по девять синфазных накоплений.

Технические условия выполнения геофизических наблюдений можно считать не весьма благоприятными вследствие влияния помех от стройки (вибрация, блуждающие токи, наличие строительного оборудования и строительных лесов, замурованная дневная поверхность, наличие подземных коммуникаций и траншей). Рис. 6 иллюстрирует условия проведения РЛЗ (а) и МПВ (б).

Обработка данных РЛЗ осуществлялась с использованием программы автоматизированной обработки георадиолокационных данных ГЕОРАДАР-ЭКСПЕРТ [27]. Сущность алгоритма программы в формировании набора точек, имеющих координаты и атрибуты в виде значений знаковых показателей (скорости, частоты и др.). Происходит отбраковка точек по скоростному критерию. То есть точки со значениями, превышающими скорости электромагнитной волны в вакууме, и точки с таковыми ниже минимальной скорости распространения электромагнитной волны в воде не принимаются к рассмотрению в качестве опорных и удаляются. В оставшемся поле точек для выявления различий между укрепленными грунтами и грунтами в их естественном состоянии производится анализ изменений атрибута волнового поля «Q-factor» (отношение ширины спектра сигнала к его центральной частоте). В результате строятся разрезы выбранного атрибута в 3D сборке. Относительно укрепленные и механически более крепкие зоны выделяются по признаку повышенных значе-



Рис. 6. Условия проведения РЛЗ (а) и МПВ (б) на территории размещения здания МУЗ «Городская поликлиника № 2»

Рис. 6. Conditions of conducting GRP (a) and MRV (b) at the area of Municipal polyclinic № 2 building location



ний атрибута (действительной части комплексной относительной диэлектрической проницаемости).

Анализ первичных материалов сейсморазведки проводился в полевых условиях в режиме реального времени с использованием программы «Лакколит». Дальнейшая обработка проводилась с помощью специализированной лицензионной программы для обработки данных МПВ «RadExPro». Рассчитывались значения скоростей рефрагированных волн методом Герглота–Вихерта–Чибисова [28].

#### Результаты исследований

Результаты РЛЗ приведены на рис. 7, 8. Показаны сечения 3D сборки георадиолокационного обследования по профилям с наружной стороны стен 1–3 (рис. 7, а) и внутри помещения, в комнатах 1–3 (рис. 8, а). Разрезы атрибута Q-factor (отношение ширины спектра к центральной частоте

спектра отражённых сигналов по уровню 3 dB) построены на основе результатов анализа поля обратного рассеяния. Для наглядности разрезы сегментированы. Оптимальная величина сегмента для проведенного георадиолокационного исследования составила  $2,0 \times 0,25$  м (В×Ш). Радарограммы, зарегистрированные на отдельных отрезках одних и тех же профилей с разрывом менее 0,2–0,3 м, объединены. Разрыв профилей 1 и 2 возле лестницы входа в подвал (стена 1) отмечен на рис. 7, а.

Анализ приведенных на рис. 7, а; 8, а разрезов Q-factor позволяет сделать следующие выводы: 1) чем темнее сегмент, тем выше значение атрибута, достигающего величин 7–8, что соответствует наиболее укрепленным участкам (рис. 7, а; 8, а); 2) чем ближе к фундаменту располагается георадиолокационный профиль, тем больше в его разрезе сегментов, которые имеют повышенные значения атрибута, что демонстрируется на графиках

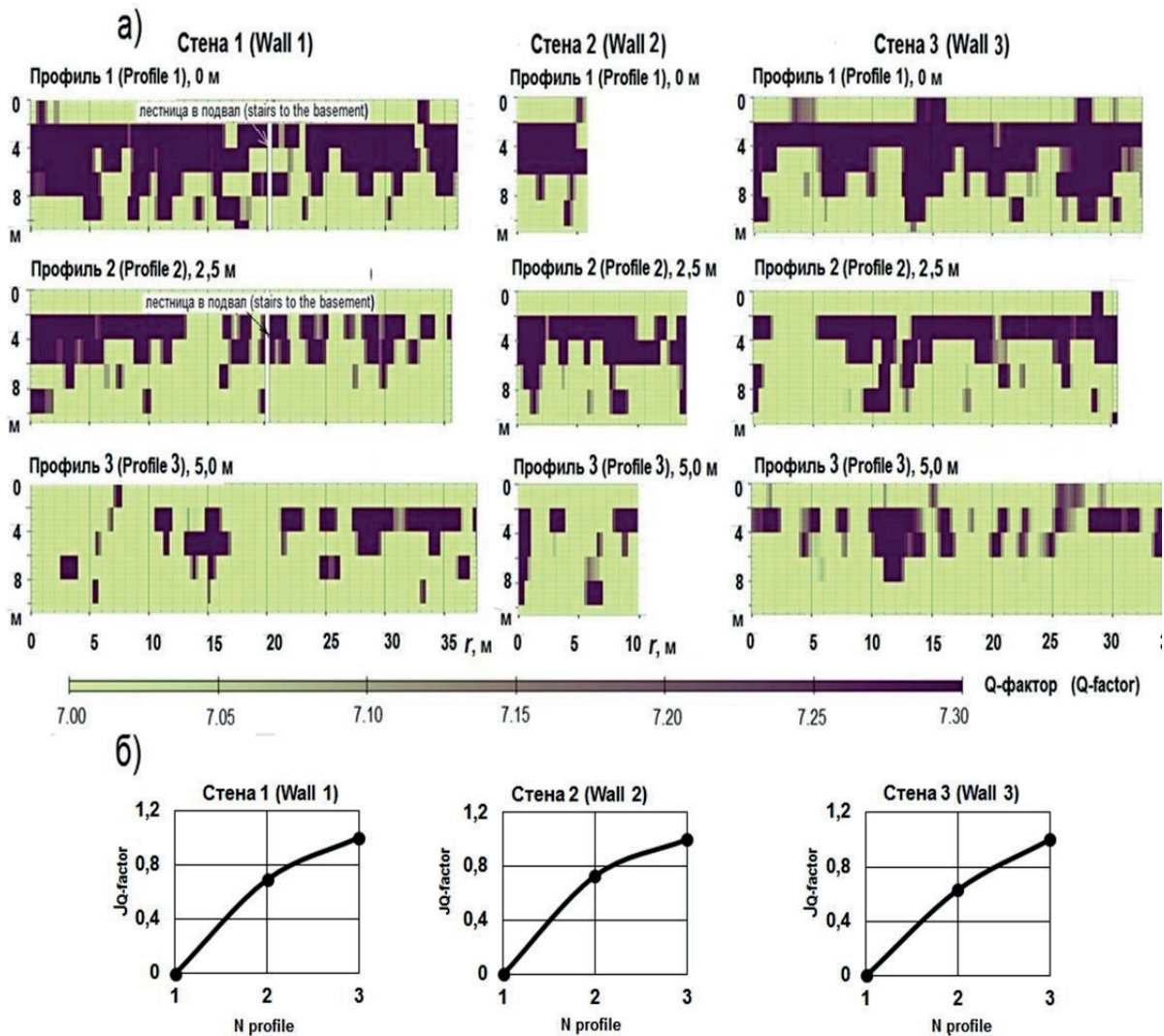
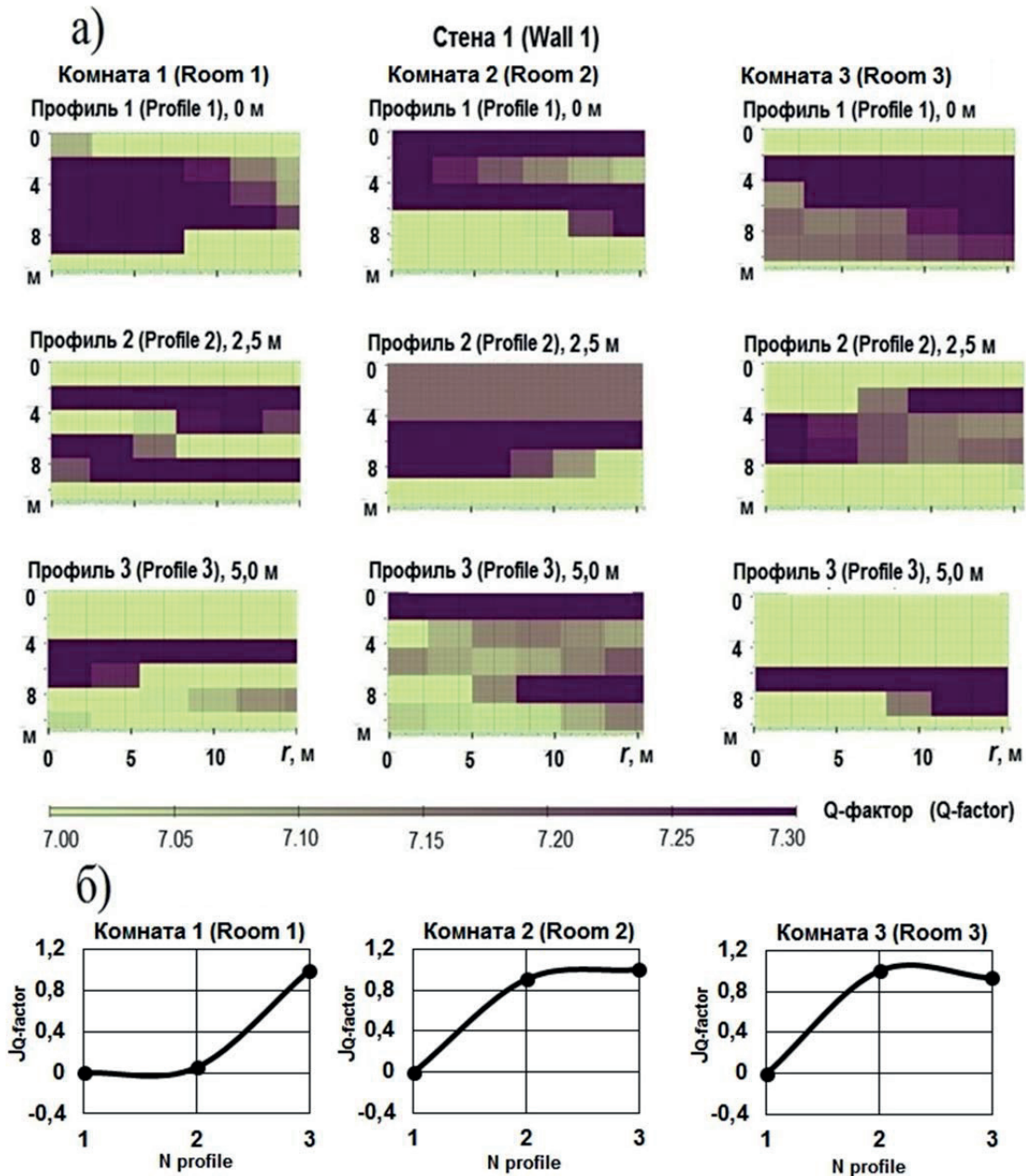


Рис. 7. Сечение 3D сборки Q-фактора с наружной стороны стен 1–3 (а) и интенсивность его затухания в относительных единицах по мере удаления от этих стен (б)

Fig. 7. Cross-section of 3D assembly of Q-factor at outer part of the walls 1–3 (a) and intensity of its attenuation in relative units as you remove from these walls



**Рис. 8.** Сечение 3D сборки Q-фактора с внутренней стороны стены 1 (а) и интенсивность его затухания в относительных единицах по мере удаления от этой стены (б)

**Fig. 8.** Cross-section of 3D assembly of Q-factor at inner side of the wall 1 (a) and intensity of its attenuation in relative units as you remove from these walls

интенсивности затухания Q-фактора (рис. 7, б; 8, б). Положение этих сегментов соответствует грунтам, находящимся ниже уровня фундамента.

Результаты сейсморазведки МПВ приведены рис. 9. Сопоставлены сейсмогеологические разрезы в изолиниях скоростей распространения упругих волн. На каждом рисунке сравниваются скоростные характеристики грунтов непосредственно возле стены и на удалении 5 м от неё. Отношение скоростей распространения упругих волн вблизи и на удалении от стен является количественным по-

казателем упрочения грунтов  $k$ . Средние значения этого коэффициента по проведенными расчетам равны 4, что характеризует надёжную степень закрепления. Поскольку скорости распространения упругих волн находятся в тесной корреляционной зависимости (при значениях корреляционного отношения  $\mu > 0,8$ ) от деформационных показателей грунтов, в частности модуля деформации ( $E_{\text{деф}}$ ), то для определения последнего использованы уравнения регрессии, приведенные в Приложении Е СП-11-105-97 [24].

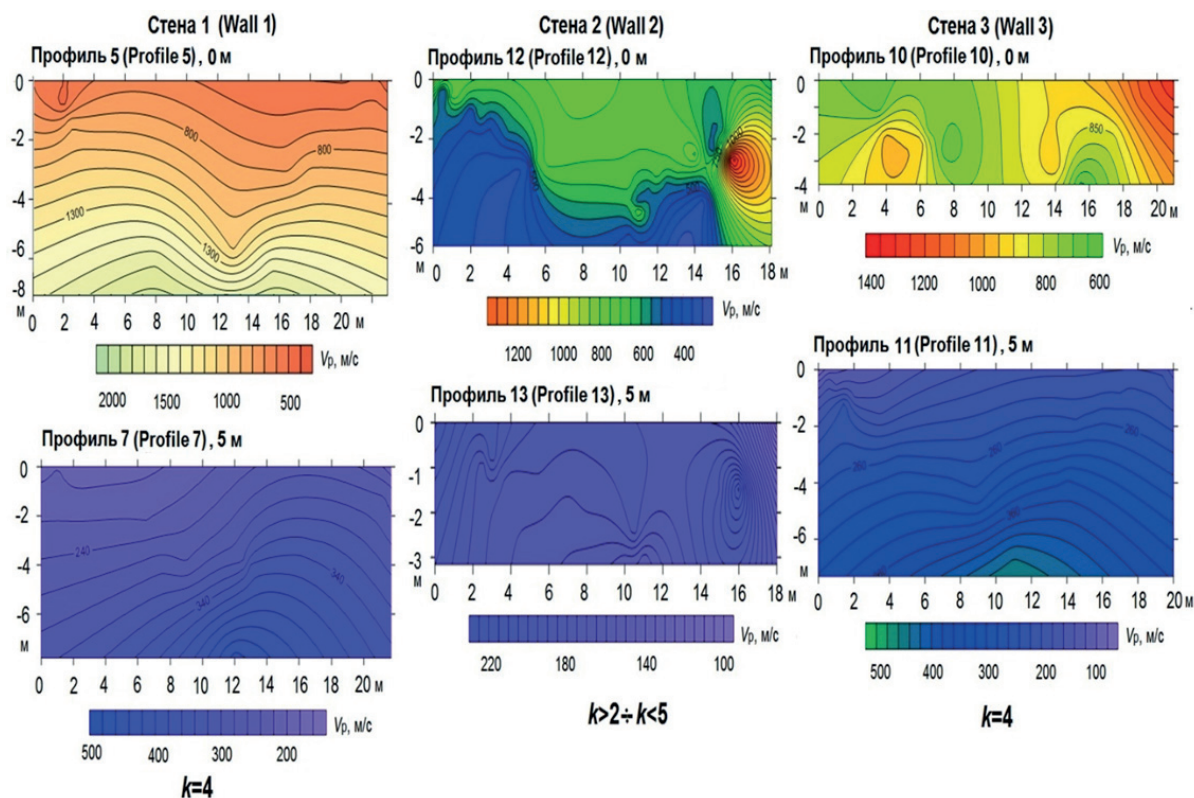


Рис. 9. Сопоставление сейсмогеологических разрезов по профилям, проложенных в непосредственной близости от стены 1 и на удалении от неё на расстоянии 5 м

Fig. 9. Matching the seismo-geological sections by profiles at close proximity from wall 1 and at five meters from it

Средние значения  $E_{\text{деф}}$  для грунтов, залегающих в местах размещения сейсмических профилей, проложенных непосредственно возле боковых кромок фундамента и на удалении от них на расстоянии 5 м, составили:

- Стена 1, профиль 5 (в непосредственной близости от стены):  $E_{\text{деф}}=95$  МПа при  $V_{\text{р}}^{\text{сред}}=1300$  м/с и  $\nu=0,30$ ;
- Стена 1, профиль 7 (на расстоянии 5 м от стены):  $E_{\text{деф}}=13$  МПа при  $V_{\text{р}}^{\text{сред}}=300$  м/с и  $\nu=0,30$ ;
- Стена 2, профиль 12 (в непосредственной близости от стены):  $E_{\text{деф}}=54$  МПа при  $V_{\text{р}}^{\text{сред}}=800$  м/с и  $\nu=0,30$ ;
- Стена 2, профиль 13 (на расстоянии 5 м от стены):  $E_{\text{деф}}=13$  МПа при  $V_{\text{р}}^{\text{сред}}=200$  м/с и  $\nu=0,30$ ;
- Стена 3, профиль 10 (в непосредственной близости от стены):  $E_{\text{деф}}=29$  МПа при  $V_{\text{р}}^{\text{сред}}=1300$  м/с и  $\nu=0,30$ ;
- Стена 3, профиль 11 (на расстоянии 5 м от стены):  $E_{\text{деф}}=4,5$  МПа при  $V_{\text{р}}^{\text{сред}}=300$  м/с и  $\nu=0,30$ .

На рис. 10 показана томограмма горизонтального среза укрепленного основания фундамента стены 1. Картина сеймопросвечивания построена по профилю 5 в программе «LEF\_PC». Использован алгоритм лучевого приближения. Для получения входных данных были пропикированы годографы первых вступлений проходящих волн. Далее данные о временах пробега от источника к приёмнику использовались для решения обратной за-

дачи томографии. Бралась значения только по тем источникам и приёмникам, которые расположены друг напротив друга (первый источник расположен напротив 14-го приёмника, последний напротив 20-го). Значения скоростей на томограмме указаны в км/с, так как полученные времена первых вступлений зарегистрированы в миллисекундах. Шаг дискретизации модели составлял  $1 \text{ м}^2$ . Результаты сеймопросвечивания свидетельствует о квазиоднородном внедрении песчано-цементной смеси в подфундаментный грунт. Преобладающие значения скоростей распространения упругих волн в закреплённом грунте составляют 400–800 м/с, что характерно для относительно прочных грунтов [25, 26]. Среднее значения  $E_{\text{деф}}$ , вычисленное по формуле (1) при  $V_{\text{р}}^{\text{сред}}=600$  м/с и  $\nu=0,30$  равно 37 МПа, что превышает предельное проектное значение в 22 МПа.

#### Заключение

Результатами комплексных инженерно-геофизических исследований (технологии РЛЗ, МПВ и сеймопросвечивания) на объекте изучения техногенно закрепленных грунтов под зданием МУЗ «Городская поликлиника № 2» объекта культурного наследия регионального значения «мемориальное здание Б. Дом Алафузова», 1880 г. в г. Таганроге Ростовской области решены научно-технические задачи оценки информативности и оптими-



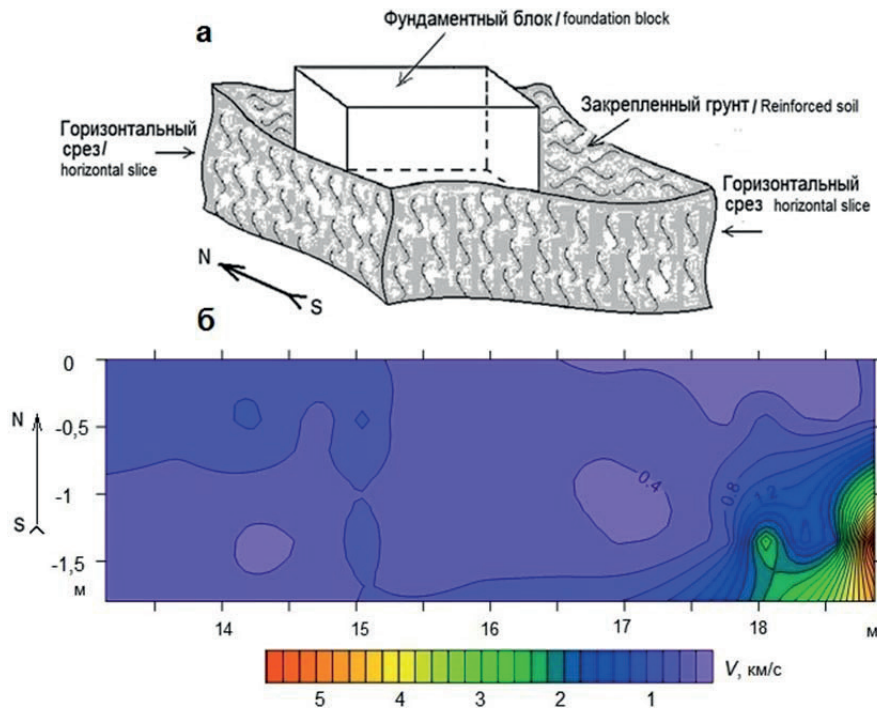


Рис. 10. Модель (а) и томограмма (б) горизонтального среза укреплённого основания фундамента стены 1, полученная по данным сейсмодосвечивания

Fig. 10. Model (a) and tomogram (b) of the horizontal section of fixed base foundation wall 1, getting by the seismic transillumination data

зации геофизических работ в конкретной геолого-геофизической обстановке. Разработана форма-трафарет составления научно-технического заключения, основой которого является создание физико-геологических и физико-технических моделей, как основы выбора рационального комплекса с последующей интерпретацией, включающей применение современных программ компьютерной обработки. Полученные результаты следующие:

1. Георадарной съёмкой подтверждён факт наличия под основанием фундаментов грунтов повышенной прочности, что прослеживается на разрезах Q-factora. Установлено, что чем ближе к фундаменту располагается георадиолокационный профиль, тем больше в этом разрезе сегментов, которые имеют повышенные значения атрибута и положение которых соответствует грунтам ниже уровня фундамента.
2. Сейсморазведкой МПВ получены количественные показатели скоростей распространения упругих волн в разрезах непосредственно возле фундамента и на удалении от него на расстоянии до 5 м. Отношения скоростей распространения упругих волн вблизи и на удалении от стен выражены показателем закрепления грун-

тов  $k$ , среднее значение которого в четыре единицы характеризует надёжную степень закрепления.

3. Сейсмодосвечиванием изучено распределение скоростей распространения упругих волн в закреплённом грунте в горизонтальном сечении под подошвой фундамента, что реализовано путём построения томограммы по алгоритму лучевого приближения. Значения скоростей распространения упругих волн в закреплённом грунте составили 400–800 м/сек, что характерно для относительно прочных грунтов. Вычисленное среднее значение  $E_{\text{деф}}$  при  $V_{\text{р}}^{\text{сред}}=600$  м/с и  $\nu=0,30$  составило 37 МПа, что превышает предельное проектное значение в 22 МПа.
4. Составленный комплекс геофизических методов соответствует современному состоянию отечественного и зарубежного развития технологий малоглубинной геофизики, где основой формирования рационального (оптимального) комплекса является многоуровневый анализ геолого-геофизической и геолого-технической обстановок на конкретных объектах исследований с соответствующим составлением геолого-геофизических и геолого-технических моделей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Контроль качества производства работ по закреплению грунтов основания с использованием метода георадиолокационного

подповерхностного зондирования / Л.В. Гиля, В.В. Белаш, С.В. Хоренков, К.С. Петров // Инженерный вестник Дона. – 2009. – № 4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2056/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2056/) (дата обращения 02.02.2018).

2. Демахин А.Ю., Запорожец Д.В., Дьяков А.Ю. Георадиолокационное обследование состояния грунтов у фундаментов опор тепломагистрали // Проблемы недропользования – 2014. – № 1. – С. 20–23.
3. Никулин Н.Ю. Георадиолокационный мониторинг при изучении свойств закреплённого массива // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2013. – № 3. – С. 7–11.
4. Простов С.М., Никулин Н.Ю. Георадиолокационный мониторинг при укреплении грунтовых оснований горнотехнических сооружений в Кузбассе // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2015. – № 5. – С. 11–18.
5. Гапонов Д.А., Фоменко Л.Н., Шеремет Р.Д. Применение георадара для контроля качества закрепления грунтов // Инженерный вестник Дона. – 2016. – № 3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3724/ (дата обращения 02.02.2018).
6. Набатов В.В., Гайсин Р.М., Вознесенский А.С. Георадиолокационная оценка качества контакта «грунт–обделка» в условиях тоннелей метрополитенов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2013. – № 9. – С. 157–163.
7. Rashed M., Harbi H. Background matrix subtraction (BMS): a novel background removal algorithm for GPR // Journal of Applied Geophysics. – 2014. – V. 106. – P. 154–163.
8. Beben D., Anigacz W., Ukleja J. Diagnosis of bedrock course and retaining wall using GPR // NDT & E International. – 2013. – V. 59. – P. 77–85.
9. Improved high-resolution GPR imaging and characterization of prehistoric archaeological features by means of attribute analysis / W. Zhao, E. Forte, S. Tiziana, L. Michele, P.T. Gang // Journal of Archaeological Science. – 2015. – V. 54. – P. 77–85.
10. Using shallow geophysical methods to characterise the monumental building at the Segeda Isite (Spain) / G.T. Fernández, J.A. Teixidó, F. Peña, J.C. Burillo // Journal of Archaeological Science. – 2015. – V. 2. – P. 427–436.
11. Использование комплекса инженерно-геофизических методов при изучении свайного поля / Н.Е. Фоменко, В.В. Капустин, Д.А. Гапонов, Л.Н. Фоменко // Геотехника. – 2017. – № 2. – С. 56–64.
12. Advances on the use of non-destructive techniques for mechanical characterization of stone masonry: GPR and sonic tests / R. Martini, J. Carvalho, N. Barraca, A. Arède, H. Varum // Procedia Structural Integrity. – 2017. – V. 5. – P. 1108–1115.
13. Characterization of a carbonate hydrocarbon reservoir analogue using GPR attribute / E. Forte, M. Pipan, D. Casabianca, R. Di Cuia, A. RivaImaging // Journal of Applied Geophysics. – 2012. – V. 81. – P. 76–87.
14. Forte E., Pipan M. Review of multi-office GPR applications: Data acquisition, Processing and analysis Research article // Signal Processing. – 2017. – V. 132. – P. 210–220.
15. Three-dimensional Electrical Resistivity Tomography to control the injection of expanding resins for the treatment and stabilization of foundation soils / G. Santarato, G. Ranieri, M. Occhi, F. Fischanger, D. Gualerzi // Engineering Geology. – 2011. – V. 119. – P. 18–30.
16. Gómez-Ortiz D., Martín-Crespo T. Assessing the risk of subsidence of a sinkhole collapse using ground penetrating radar and electrical resistivity tomography // Engineering Geology. – 2012. – V. 149–150. – P. 1–12.
17. Pavement testing by integrated geophysical methods: feasibility, resolution and diagnostic potential / L. Orlando, E. Cardarelli, M. Cercato, G. De Donn, L. Giambattista // Journal of Applied Geophysics. – 2017. – V. 136 (January). – P. 462–473.
18. Applications and challenges of near surface geophysics in geotechnical engineering / C.P. Lin, C.H. Lin, P.L. Wu, H.C. Liu, Y.C. Hung // Acta Geophysica Sinica. – 2015. – V. 58. – P. 2664–2680.
19. Methods of Underground Sensing. Ch. 2: Acoustic. Electromagnetic and Optical Sensing and Monitoring / W. Xiao, X. Yi, F. Pan, R. Li, T. Xia // Monitoring and Hazard Detection for Environment and Infrastructure / Eds. Sibel Pamukcu, Liang Cheng. – Amsterdam: Elsevier, Publishing Academic Press, 2017. – P. 43–139.
20. Geophysical fingerprints of shallow cultural structures from microgravity and GPR measurements in the Church of St. George. Svätý Jur. Slovakia / J. Panisova, I. Murin, R. Pašteka, J. Halická, P. Milo // Journal of Applied Geophysics. – 2016. – V. 127. – P. 102–111.
21. Erkan K., Jekeli C. A comparative analysis of geophysical fields for multi-sensor applications // Journal of Applied Geophysics. – 2011. – V. 74. – P. 142–150.
22. СП 22.13330.2011. Основания зданий и сооружений. Актуализированная редакция СНиП 2.02.01–83\*. Введен в действие с 20 мая 2011 г. – М.: Минрегион России, 2011. – 219 с.
23. Голованов А.М., Белаш В.В. Основные положения проектирования закрепленных цементацией массивов, служащих основанием различных зданий и сооружений // Сборник научных трудов ОАО-институт «Ростовский ПромстройНИИпроект». – Ростов-на-Дону: Изд-во ОАО-институт «Ростовский ПромстройНИИпроект», 2004. – С. 52–59.
24. СП 11–105–97. Свод правил «Инженерные изыскания для строительства». Ч. VI. Правила производства геофизических исследований. Дата введения 2004–07–01. – М.: ФГУП «ПНИИИС» Госстроя России, 2004. – 52 с.
25. Горяинов Н.Н., Ляховицкий Ф.М. Сейсмические методы в инженерной геологии. – М.: Недра, 1979. – 147 с.
26. Применение сейсмоакустических методов в гидрогеологии и инженерной геологии. / под ред. Н.Н. Горяинова. – М.: Недра, 1992. – 264 с.
27. Денисов Р.Р., Капустин В.В. Обработка георадарных данных в автоматическом режиме // Геофизика. – 2010. – № 4. – С. 76–80.
28. Капустин В.В. Применение сейсмических и акустических технологий при исследовании состояния подземных строительных конструкций // Технологии сейсморазведки. – 2008. – № 1. – С. 91–99.

Поступила 12.02.2018 г.

#### Информация об авторах

**Фоменко Н.Е.**, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геоэкологии и прикладной геохимии Института наук о Земле Южного федерального университета.

**Капустин В.В.**, кандидат физико-математических наук, технический директор ООО «НИИГеотех».

**Гапонов Д.А.**, кандидат геолого-минералогических наук, инженер-геофизик ОАО «Геострой-Ф».

**Фоменко Л.Н.**, кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной информатики и вычислительной техники Донского государственного технического университета.

UDK 550.837.76

## RESEARCH OF THE TECHNOGENIC FIXED GROUNDS OF THE BOTTOM OF FOUNDATIONS BY RADAR AND SEISMIC METHODS IN CONDITIONS OF THE LONG-TERM USED OBJECT OF THE CULTURAL HERITAGE

**Nikolay E. Fomenko**<sup>1</sup>

fnegeophyskohle@yandex.ru

**Vladimir V. Kapustin**<sup>2</sup>,

1391854@mail.ru

**Dmitriy A. Gaponov**<sup>3</sup>,

geophysics@land.ru

**Ludmila N. Fomenko**<sup>4</sup>,

detush@yandex.ru

<sup>1</sup> Southern Federal Institute,  
40, Zorge street, Rostov-on-Don, 344090, Russia.

<sup>2</sup> «NII Geotech» Ltd,  
5, Second street of Entuziastov, Moscow, 110024, Russia.

<sup>3</sup> Geostroy-F,  
54, Dneprogradskaya street, Rostov-on-Don, 344064, Russia.

<sup>4</sup> Don State Technical University,  
162, Sotsialisticheskaya street, Rostov-on-Don, 344022, Russia.

**The relevance** of the research is determined by the growing demands to using volumetric geophysical methods of non-destroyed control for diagnostic of foundation bottom grounds fixed by special cementing works where the mandatory attribute is a geophysical control of the quality of strengthening in addition to the discrete measurements on samples taken in special pits and wells.

**The aim of the research:** 1) analysis of physic-geological and technical situation on the research object with subsequent composing of physic-geological and physic-technical models for choosing the complex of modern geophysical non-destructive control technologies and methods of measurement results processing by using specialized processing complexes; 2) research of condition of technogenic fixed grounds of foundation bottom by GPR-radar and seismic methods in conditions of the long-term used object of the cultural heritage of the regional importance «Memorial building B. Dom Alfuzova», 1880, Taganrog.

**Methods of research:** 1) GPR-radar survey inside and outside the building by parallel profiles laid along the walls on distance of 2,5 m from each other; 2) seismic survey by the methods: a) longitudinal profiling with many-point system of observations; b) seismo-translucency by the scheme of surface–basement with step between fluctuation receiving points 1 m and record of seismograms with the time of registration 256 ms, sampling frequency 4000 Gz and the evolvent 100 ms.

**Results.** The authors have implemented the specific example of setting and resolving the tasks of the quality control of the grouting of foundation bottom using geophysical methods in conditions of long-term exploitation of buildings and structures, and namely: 1) the zone of grouting by Q-factor index on depth and as you move away from the faces of the foundation was determine by the GPR-radar survey; 2) the data on the: a) degree of grouting (K), right next to the foundation and as you move away from it at distance to 5 m; b) deformation module ( $E_{def}$ ) of grounds near the side edges of foundation and away from them at distance to 5 m; v) distribution speed of the elastic waves into the grouting at horizontal section under foundation bottom, were obtained by seismic works. The results of research were analyzed on improvement of the complex of shallow depth geophysical methods. For this purpose the authors carried out the short review of domestic and foreign publications by shallow depth geophysics at building and archeological objects.

### Key words:

Index of grouting foundation bottom, GPR-radar profile, sections of Q-factor attribute, seismic profiles, propagation of elastic waves near and at distance from walls.

### REFERENCES

1. Giryа L.V., Belash V.V., Khorenkov S.V., Petrov K.S. Quality control of the conducting works by grouting of basis using georadar subsurface sounding method. *The engineer's messenger of the Don*, 2009, no. 4. In Rus. Available at: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2056/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2056/) (accessed 02 February 2018).
2. Demakhin A.Yu., Zaporozhets D.V., Diakov A.Yu. GPR-radar survey of the soils conditions near the foundations of the heating main supports. *Subsoil use problems*, 2014, no. 1, pp. 20–23. In Rus.
3. Nikulin N.Yu. GPR-radar monitoring when studying the properties of a fixed array. *Bulletin of the Kuzbass State Technical University*, 2013, no. 3, pp. 7–11. In Rus.
4. Prostov S.M., Nikulin N.Yu. GPR-radar monitoring during grouting of mining structures foundations in Kuzbass. *Bulletin of the Kuzbass State Technical University*, 2015, no. 5, pp. 11–18. In Rus.
5. Gaponov D.A., Fomenko L.N., Sheremet R.D. The of GPR application for controlling the quality of soil fix. *The engineer's messenger of the Don*, 2016, no. 3. In Rus. Available at: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2016/2056/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2016/2056/)



- don.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3724/ (accessed 02 February 2018).
6. Nabatov V.V., Gaysin R.M., Voznesenskiy A.S. GPR-radar assessment of the quality of «soil–lining» contact in the conditions of subway tunnels. *Mountain information and analytical bulletin*, 2013, no. 9, pp. 157–163. In Rus.
  7. Rashed M., Harbi H. Background matrix subtraction (BMS): A novel background removal algorithm for GPR. *Journal of Applied Geophysics*, 2014, vol. 106, pp. 154–163.
  8. Beben D., Anigacz W., Ukleja J. Diagnosis of bedrock course and retaining wall using GPR. *NDT & E International*, 2013, vol. 59, pp. 77–85.
  9. Zhao W., Forte E., Tiziana S., Michele L., Gang P.T. Improved high-resolution GPR imaging and characterization of prehistoric archaeological features by means of attribute analysis. *Journal of Archaeological Science*, 2015, vol. 54, pp. 77–85.
  10. Fernández G.T., Teixidó J.A. Peña F., Burillo J.C. Using shallow geophysical methods to characterise the monumental building at the Segeda Isite (Spain). *Journal of Archaeological Science*, 2015, vol. 2, pp. 427–436.
  11. Fomenko N.E., Kapustin V.V., Gaponov D.A., Fomenko L.N. Using engineering geophysical method complex at pile field research. *Geotekhnika*, 2017, no. 2, pp. 56–64. In Rus.
  12. Martini R., Carvalho J., Barraca N., Arède A., Varum H. Advances on the use of non-destructive techniques for mechanical characterization of stone masonry: GPR and sonic tests. *Procedia Structural Integrity*, 2017, vol. 5, pp. 1108–1115.
  13. Forte E., Pipan M., Casabianca D., Di Cuià R., RivaImaging A. Characterization of a carbonate hydrocarbon reservoir analogue using GPR attribute. *Journal of Applied Geophysics*, 2012, vol. 81, pp. 76–87.
  14. Forte E., Pipan M. Review of multi-office GPR applications: Data acquisition, processing and analysis. Research article. *Signal Processing*, 2017, vol. 132, pp. 210–220.
  15. Santarato G., Ranieri G., Occhi M., Fischanger F., Gualerzi D. Three-dimensional Electrical Resistivity Tomography to control the injection of expanding resins for the treatment and stabilization of foundation soils. *Engineering Geology*, 2011, vol. 119, pp. 18–30.
  16. Gómez-Ortiz D., Martín-Crespo T. Assessing the risk of subsidence of a sinkhole collapse using ground penetrating radar and electrical resistivity tomography. *Engineering Geology*, 2012, vol. 149–150, pp. 1–12.
  17. Orlando L., Cardarelli E., Cercato M., De Donn G., Giambattista L. Pavement testing by integrated geophysical methods: Feasibility, resolution and diagnostic potential. *Journal of Applied Geophysics*, 2017, vol. 136 (January), pp. 462–473.
  18. Lin C.P., Lin C.H., Wu P.L., Liu H.C., Hung Y.C. Applications and challenges of near surface geophysics in geotechnical engineering. *Acta Geophysica Sinica*, 2015, vol. 58, pp. 2664–2680.
  19. Xiao W., Yi X., Pan F., Li R., Xia T. Methods of Underground Sensing. Ch. 2: Acoustic. Electromagnetic and Optical Sensing and Monitoring. *Monitoring and Hazard Detection for Environment and Infrastructure*. Eds. Sibel Pamukcu, Liang Cheng. Amsterdam, Elsevier, Publishing Academic Press, 2017. pp. 43–139.
  20. Panisova J., Murin I., Pasteka R., Haličková J., Milo P. Geophysical fingerprints of shallow cultural structures from microgravity and GPR measurements in the Church of St. George. Svätý Jur. Slovakia. *Journal of Applied Geophysics*, 2016, vol. 127, pp. 102–111.
  21. Erkan K., Jekeli C. A comparative analysis of geophysical fields for multi-sensor applications. *Journal of Applied Geophysics*, 2011, vol. 74, pp. 142–150.
  22. SP 22.13330.2011. *Osnovaniya zdaniy i sooruzheniy. Aktualizirovannaya redaktsiya SNIp 2.02.01–83\** [Bases of buildings and structures. Updated version of SNIp 2.02.01–83 \*]. Date of entry 20 May 2011. Moscow, Minregion Rossii Publ., 2011. 219 p.
  23. Golovanov A.M., Belash V.V. Osnovnye polozeniya proektirovaniya zakreplennykh tsementatsiyei massivov, sluzhashchikh osnovaniem razlichnykh zdaniy i sooruzheniy [The main provisions for design of cemented massifs, which serve as the basis for various buildings and structures]. *Sbornik nauchnykh trudov OAO-institut «Rostovskiy PromstroyNIIproekt»* [Collection of research papers]. Rostov-na-Donu, Rostovskiy PromstroyNIIproekt Publ., 2004. pp. 52–59.
  24. SP 11–105–97. *Svod pravil «Inzhenernyye izyskaniya dlya stroitelstva»*. Chast VI. *Pravila proizvodstva geofizicheskikh issledovaniy* [Code of Regulations «Engineering Survey for Construction». P. VI. Rules for production of geophysical studies]. Date of entry 2004–07–01. Moscow, PNIIS Gosstroya Rossii Publ., 2004. 52 p.
  25. Goryainov N.N., Lyakhovitskiy F.M. *Seismicheskie metody v inzhenernoy geologii* [Seismic methods in engineering geology]. Moscow, Nedra Publ., 1979. 147 p.
  26. *Primenenie seismoakusticheskikh metodov v gidrogeologii i inzhenernoy geologii* [Application of seismo-acoustic methods in hydrogeology and engineering geology]. Ed. by N.N. Goryainov. Moscow, Nedra Publ., 1992. 264 p.
  27. Denisov R.R., Kapustin V.V. Processing of the GPR data in automatic mode. *Geofizika*, 2010, no. 4, pp. 76–80. In Rus.
  28. Kapustin V.V. Application of seismic and acoustic technologies in the study of the condition of the underground building structures. *Tekhnologii seysmorazvedki*, 2008, no. 1, pp. 91–99. In Rus.

Received: 12 February 2018.

#### Information about the authors

**Nikolay E. Fomenko**, Dr. Sc., professor, Southern Federal Institute.

**Vladimir V. Kapustin**, Cand. Sc., technical director, NII Geotech Ltd.

**Dmitriy A. Gaponov**, Cand. Sc., engineer-geophysicist, Geostroy-F.

**Ludmila N. Fomenko**, Cand. Sc., associate professor, Don State Technical University.

УДК 622.276

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЙ, НАПРАВЛЕННЫХ НА РАСШИРЕНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕСУРСНОЙ БАЗЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С ТРУДНОИЗВЛЕКАЕМЫМИ ЗАПАСАМИ

Мухаметшин Вячеслав Вячеславович<sup>1</sup>,  
vsh@of.ugntu.ru

Андреев Вадим Евгеньевич<sup>2</sup>,  
intnm@yandex.ru

<sup>1</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

<sup>2</sup> Институт нефтегазовых технологий и новых материалов Республики Башкортостан,  
Россия, 450075, г. Уфа, пр. Октября, 129/3.

**Актуальность.** Активное вовлечение в разработку мелких и средних по размерам залежей нефти с трудноизвлекаемыми запасами в условиях снижения добычи нефти по высокопродуктивным объектам в стране во многом определяется обоснованным выбором и созданием новых инновационных технологий, позволяющих обеспечить рентабельность эксплуатации этих объектов. В этой связи актуальной является задача создания комплекса различных алгоритмов на основе обобщения опыта разработки залежей, находящихся длительное время в эксплуатации, позволяющих проводить отбор и обоснование использования лучших практик в иных геолого-промысловых условиях с учетом специфики новых объектов, причем с момента выхода месторождений из разведки.

**Цель работы:** создание алгоритма оценки результативности мероприятий, направленных на повышение эффективности технологий первичного и вторичного вскрытия пластов, воздействия на призабойную зону и пласт в различных геолого-промысловых условиях для обоснования их использования и снижения рисков принятия неэффективных решений на основе обобщения промысловых данных.

**Методы.** Дифференцированно, для условий различных групп скважин месторождений Западно-Сибирской нефтегазонасыщенной провинции, проведен геолого-промысловый анализ и обобщение данных эксплуатации скважин, при которых с использованием методов математической статистики и теории вероятности изучена динамика изменения степени очистки призабойной зоны и коэффициента продуктивности скважин по фактическим данным добычи жидкости с использованием безразмерного времени.

**Результаты.** Получены зависимости и модели, лежащие в основе различных алгоритмов, позволяющих оценивать эффективность вскрытия пластов и воздействие на призабойную зону скважин с целью интенсификации процесса нефтеизвлечения, снижения себестоимости добываемой продукции и увеличения рентабельности при вводе в эксплуатацию и дальнейшей разработке месторождений с трудноизвлекаемыми запасами.

**Выводы.** Полученные результаты, методики и алгоритмы позволяют повышать эффективность оценки результативности использования инновационных технологий и на этой основе проводить поиск и обоснование технологических решений, направленных на расширение использования ресурсной базы месторождений, находящихся у границы экономической рентабельности.

### Ключевые слова:

Коэффициент продуктивности, призабойная зона пласта, трудноизвлекаемые запасы, интенсификация, ресурсная база.

Современный этап развития нефтяной отрасли России характеризуется необходимостью ввода в активную разработку мелких и средних месторождений нефти, содержащих запасы, отнесенные к категории трудноизвлекаемых, но приуроченных к регионам с развитой производственной инфраструктурой. Ограниченный ввод их в разработку в предыдущие годы объяснялся отсутствием инновационных технологий, позволяющих существенно снизить себестоимость добываемой продукции [1–4].

Создание и использование новых технологий, обоснованное их применение, введение государством различного рода преференций при разработке таких объектов позволяют рассматривать их существенным резервом добычи нефти.

Одним из важнейших моментов, позволяющих повысить технико-экономические показатели разработки низкопродуктивных залежей с трудноизвлекаемыми запасами, является интенсификация выработки запасов, причем с самого начала эксплуатации объектов [5–7].

Наличие широкого круга технологий первичного и вторичного вскрытия пластов [8–12], методов воздействия на призабойную зону и пласт [13–15], использование различных конструкций скважин [16, 17] требует корректной сравнительной оценки результативности этих мероприятий в различных геолого-промысловых условиях для обоснования областей их применения и снижения рисков принятия неэффективных решений [18, 19]. В связи с этим была поставлена цель – создание комплекса алгоритмов решения задач оценки эффективности применения различных технологий, позволяющих снизить себестоимость добычи нефти и расширить использование ресурсной базы месторождений.

В промысловой практике одним из основных параметров, используемых для оценки эффективности различных мероприятий, является коэффициент продуктивности ( $K_{\text{прод}}$ , т/сут·МПа) скважин, который интегрально учитывает фильтрационно-емкостные свойства пласта в точке вскрытия его скважиной [20]. Однако его использование должно

быть «очищено» от посторонних «шумов», поскольку этот важный параметр оценки подвержен изменению в результате воздействия на призабойную зону пласта (ПЗП), очистки её от продуктов бурения, начала фильтрации многофазной жидкости, падения пластового давления ниже давления насыщения, упругих деформаций пласта [21–23]. Кроме того, использование коэффициента продуктивности как параметра оценки эффективности применения различных технологий первичного и вторичного вскрытия пластов и воздействия на призабойную зону при освоении скважин невозможно из-за отсутствия измерений  $K_{\text{прод}}$  до проведения мероприятий.

Для снятия вышеприведенных неопределенностей, устранения «посторонних шумов» и получения возможности объективной оценки эффективности проведения мероприятий, направленных на интенсификацию добычи нефти до пуска скважин в эксплуатацию, было выбрано более 300 скважин месторождений Западной Сибири, приуроченных в тектоническом отношении к Яромовскому прогибу и Сургутскому своду, в стратиграфическом – к пластам  $BC_{10}$ ,  $BC_{11}$  и ЮС.

Обязательными условиями выбора скважин были:

- вскрытие пласта на глинистом растворе и перфорация колонны из расчета 20 отв/пог.м;
- при освоении и в период очистки призабойной зоны отсутствие проведения каких-либо мероприятий по воздействию на ПЗП.

По этим скважинам были выбраны значения коэффициентов продуктивности, определенные:

- при обводненности продукции менее 15 %;
- в начальный период разработки при отсутствии закачки в пласт воды;
- в период стабилизации после завершения очистки призабойной зоны от продуктов бурения (после выхода скважины на максимальный оптимальный дебит (МОД) и до момента начала изменения  $K_{\text{прод}}$  в силу различных причин).

Считалось, что скважина достигла МОД (завершение процесса очистки призабойной зоны) в момент, после которого он не изменялся более чем на 10 %, т. е. на величину погрешности определения дебита скважин.

Порог обводненности, согласно работам В.Г. Каналина, принят на уровне 15 %, поскольку, как показали проведенные исследования [24] в условиях месторождений Западной Сибири, с началом фильтрации водной фазы происходит увеличение коэффициента продуктивности скважин за счет снижения вязкости фильтрующейся в пласте жидкости. При обводненности более 15 % отмечается рост продуктивности скважин.

Анализ изменения  $K_{\text{прод}}$  и МОД во времени показал, что время очистки призабойной зоны от продуктов бурения изменяется от 1 до 12 месяцев, составляя в среднем 4,5 мес. Период стабилизации коэффициента продуктивности составляет в среднем около 2,5 лет. Выводы, близкие к полученным

по иным месторождениям Западной Сибири, представлены в работе [24], в которой проведено изучение изменения коэффициента продуктивности скважин во времени. Выделено четыре периода: первый – несколько месяцев происходит очистка ПЗП от фильтрата бурового раствора, и коэффициент продуктивности увеличивается; второй – стабилизация  $K_{\text{прод}}$  в течение 3–5 лет, а затем снижение вследствие уменьшения пластового давления деформации пород-коллекторов, начала фильтрации многофазной жидкости, уменьшения работающей толщины из-за обводнения продукции и снижения депрессии на пласт; третий – рост и стабилизация в течение 2–6 лет за счет увеличения работающей толщины из-за подъема депрессии (организация заводнения) и обратной упругой деформации; четвертый – резкое снижение коэффициента продуктивности (8–12 год разработки) ввиду выключения из работы низкопроницаемых пропластков, особенно на участках с повышенной геологической неоднородностью. Делается заключение, что продуктивность отражает реальные свойства пласта во втором периоде в течение 2–5 лет после начала эксплуатации скважин [24].

Однако разброс значений этого параметра довольно значителен, что является отражением геологических особенностей пластов и требует дифференцированного подхода при решении задач подобного рода. В связи с этим был проведен кластерный анализ и выделено четыре группы скважин:

- 1, 2 – пласты  $BC_{10}$  и  $BC_{11}$  Яромовского прогиба, соответственно;
- 3, 4 – пласты  $BC_{10}$  и ЮС Сургутского свода, соответственно.

Результаты проведенной кластеризации были проверены с использованием канонического дискриминантного анализа, который показал, что процент верно сгруппированных скважин изменяется от 83 до 97 %, составляя в среднем 92 % (таблица). Высокие значения параметра, характеризующего подтверждаемость, позволяют рассматривать данные группы скважин без изменений, поскольку эти изменения не выходят за пределы погрешностей измерения параметров скважин и залежей.

**Таблица.** Соответствие выделенных групп скважин с использованием кластерного анализа результатам канонического дискриминантного анализа

**Table.** Correspondence of the selected groups of wells with the use of cluster analysis to the results of canonical discriminant analysis

Группа скважин/Group of wells	1	2	3	4
Процент верно сгруппированных скважин, % Wells grouped correctly, %	87	92	97	83

Изучение изменения коэффициента продуктивности скважин во времени с момента освоения и до выхода на максимальный оптимальный дебит показало, что кривые, характеризующие динамику изменения коэффициента продуктивности по

выделенным группам скважин, достаточно близко располагаются друг от друга в координатах  $K'_{\text{прод}}/K_{\text{прод}} - t'/t_0$ , где  $K'_{\text{прод}}$  – текущее значение коэффициента продуктивности в момент времени  $t'$ , т. е. времени, прошедшего с момента пуска скважины в эксплуатацию;  $K_{\text{прод}}$  – коэффициент продуктивности, определенный в момент времени  $t_0$ , т. е. времени, прошедшего с момента пуска скважины в эксплуатацию до момента выхода ее на максимальный оптимальный дебит. На рисунке представлены осредненные кривые, характеризующие изменения коэффициента продуктивности во времени. Точками обозначены средние значения отношения  $K'_{\text{прод}}/K_{\text{прод}}$  в интервалах параметра  $t'/t_0$  от 0 до 0,1; от 0,1 до 0,2; ...; от 0,9 до 1,0 и при значении  $t'/t_0=1,0$ . Вид зависимостей на рисунке определялся путем перебора аппроксимирующих функций различного вида, исходя из значений коэффициентов корреляции и относительных погрешностей.

Зависимости, представленные на рисунке, наилучшим образом описываются функциями следующего вида (1):

$$K'_{\text{прод}} / K_{\text{прод}} = 0,1 + 0,9 t' / t_0$$

(по скважинам группы 1);

$$K'_{\text{прод}} / K_{\text{прод}} = \frac{t' / t_0}{0,28 + 0,72 t' / t_0}$$

(по скважинам группы 2);

$$K'_{\text{прод}} / K_{\text{прод}} = 0,36 + 0,64 t' / t_0$$

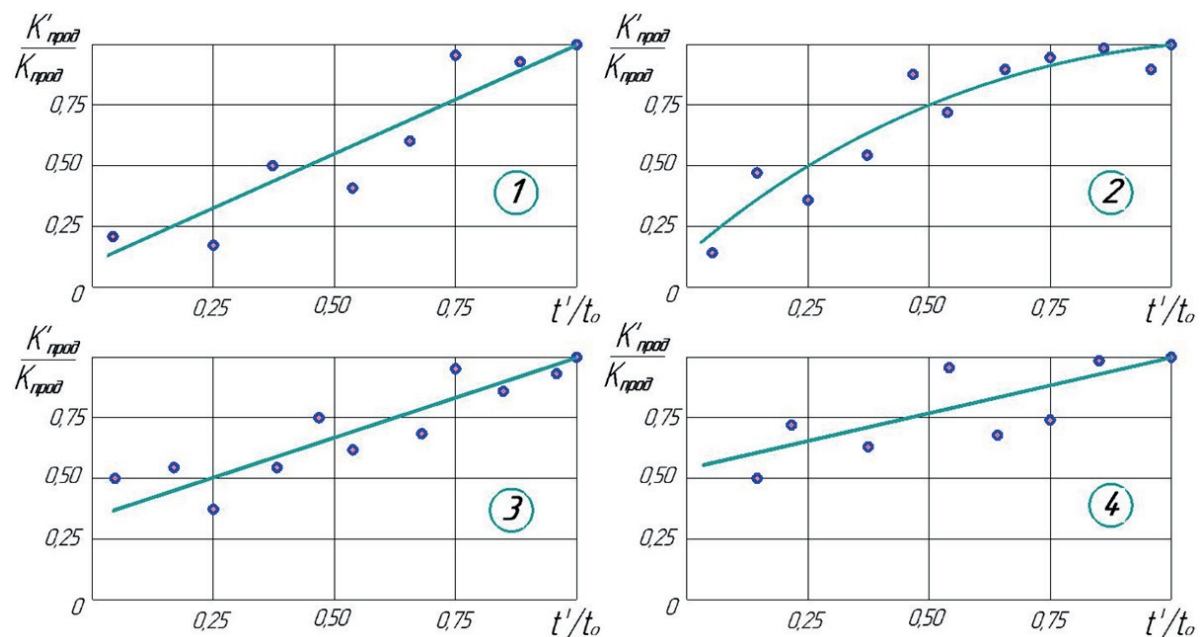
(по скважинам группы 3);

$$K'_{\text{прод}} / K_{\text{прод}} = 0,53 + 0,47 t' / t_0 \quad (1)$$

(по скважинам группы 4).

Видно, что в интервале изменения параметра  $t'/t_0$  от 0,05 до 1,0, т. е. практически с момента пуска скважины в эксплуатацию и до момента выхода на максимальный оптимальный дебит, происходит закономерное увеличение коэффициента продуктивности за счет очистки призабойной зоны пласта. Причем максимальное значение продуктивности имеет место в момент выхода скважины на максимальный оптимальный дебит. Характер очистки призабойной зоны при этом в условиях различных групп скважин имеет как определенные сходства, так и различия.

Необходимо отметить, что наиболее продуктивные скважины второй группы характеризуются высокой степенью загрязненности призабойной зоны после выхода из бурения ввиду проникновения большого объема фильтрата бурового раствора по высокопроницаемым пропласткам. При этом после пуска скважин в эксплуатацию происходит более интенсивное, относительно других групп, восстановление продуктивности в первую половину восстановительного периода, затем это восстановление замедляется. Скважины второй группы имеют меньшую продуктивность, и процесс очистки идет равномерно на протяжении всего периода восстановления. Скважины третьей группы имеют продуктивность в 3–5 раз меньшую, чем скважины групп 1, 2. Видно, что фильтрат бурового раствора в меньшей мере проникает в пласт и ухудшает реальные свойства пласта, однако процесс полного восстановления идет аналогично скважин второй группы. Самой низкой продуктивностью обладают скважины четвертой группы, и особенностью этой группы является менее существенная степень снижения реальных добычных возможностей после ввода в эксплуатацию (около 0,5), одна-



**Рисунок.** Изменение коэффициента продуктивности скважин в период очистки призабойной зоны пласта: 1, 2, 3, 4 – группы скважин

**Figure.** Wells productivity index change in the bottom-hole formation zone treatment period: 1, 2, 3, 4 are the groups of wells



ко тот фильтрат, который внедрился в низкопроницаемые разности пород, вымывается довольно медленно ввиду усиленного проявления поверхностно-молекулярных явлений.

На втором этапе было изучено влияние параметров, характеризующих условия залегания, геолого-физические и физико-химические свойства пластов и насыщающих их флюидов, определение которых производится достаточно точно на стадии проведения геолого-разведочных работ и в процессе проведения каротажа скважин [25], на изменение значений коэффициентов продуктивности, определенных после очистки призабойной зоны в период их стабилизации.

При построении многомерных моделей была использована регрессия по главным компонентам, которая позволила устранить коррелированность аргументов, обойтись меньшим их числом без существенной потери информации и получить более устойчивые модели.

Полученные уравнения регрессии, выраженные через исходные параметры, имеют следующий вид:

$$K_{\text{прод}} = -5,78 + 0,04H_{\text{зал}} + 2,08H_{\text{перф}} + 0,69H_{\text{проп}} - 8,66K_{\text{п}} - 2,16K_{\text{р}} + 17,32\alpha_{\text{сп}} + 0,95\rho_{\text{ик}} - 0,14\rho_{2,25} - 0,83M(\text{БК}) + 8,28\mu_{\text{н}} + 127,04\rho_{\text{н}} - 0,63G - 8,28P_{\text{нас}} \quad (2)$$

(по скважинам группы 1);

$$K_{\text{прод}} = 247,32 - 0,07H_{\text{зал}} + 5,78H_{\text{перф}} - 7,02H_{\text{проп}} - 12,52K_{\text{п}} + 0,23K_{\text{р}} + 6,49\alpha_{\text{сп}} - 1,86\rho_{\text{ик}} + 1,12\rho_{2,25} - 2,02M(\text{БК}) - 12,52\rho_{\text{н}} + 0,009G \quad (3)$$

(по скважинам группы 2);

$$K_{\text{прод}} = -284,43 + 0,04H_{\text{зал}} + 0,02H_{\text{перф}} + 0,28H_{\text{проп}} + 368K_{\text{п}} + 1,71K_{\text{р}} - 20\alpha_{\text{сп}} + 0,65\rho_{\text{ик}} + 0,26\rho_{2,25} + 0,48M(\text{БК}) \quad (4)$$

(по скважинам группы 3);

$$K_{\text{прод}} = 50,2 - 0,002H_{\text{зал}} + 0,12H_{\text{перф}} + 0,14H_{\text{проп}} + 2K_{\text{р}} + 2,94\alpha_{\text{сп}} - 0,03\rho_{\text{ик}} - 0,03\rho_{2,25} + 0,009M(\text{БК}) + 0,04G - 1,81P_{\text{пл}} - 0,04t_{\text{пл}} \quad (5)$$

(по скважинам группы 4);

$$K_{\text{прод}} = -34,6 - 0,02H_{\text{зал}} + 0,5H_{\text{перф}} + 0,76H_{\text{проп}} - 41,7K_{\text{п}} - 1,42K_{\text{р}} + 1,41\alpha_{\text{сп}} + 0,44\rho_{\text{ик}} + 0,20\rho_{2,25} - 0,31M(\text{БК}) - 4,7\mu_{\text{н}} - 22,8\rho_{\text{н}} + 0,12G - 0,84P_{\text{нас}} - 0,03P_{\text{пл}} + 2,19t_{\text{пл}} \quad (6)$$

(по скважинам групп 1–4),

где  $H_{\text{зал}}$  – глубина залегания кровли пласта, м;  $P_{\text{пл}}$  – начальное пластовое давление, МПа;  $t_{\text{пл}}$  – начальная пластовая температура, °С;  $H_{\text{перф}}$  – перфориро-

ванная эффективная нефтенасыщенная толщина пласта, м;  $H_{\text{проп}}$  – средняя толщина нефтенасыщенных пропластков, м;  $K_{\text{р}}$  – коэффициент расчлененности пласта;  $K_{\text{п}}$  – коэффициент песчаности;  $\alpha_{\text{сп}}$  – относительная амплитуда ПС;  $\rho_{\text{ик}}$  – сопротивление пласта по ИК, Ом·м;  $\rho_{2,25}$  – сопротивление пласта по двухметровому зонду, Ом·м;  $M(\text{БК})$  – сопротивление пласта по БК, Ом·м;  $G$  – газосодержание пластовой нефти, м<sup>3</sup>/т;  $P_{\text{нас}}$  – давление насыщения нефти газом, МПа;  $\mu_{\text{н}}$  – вязкость пластовой нефти, мПа·с;  $\rho_{\text{н}}$  – плотность пластовой нефти, т/м<sup>3</sup>.

Необходимо отметить, что если коэффициент множественной корреляции моделей (2)–(5) изменяется от 0,577 до 0,733, то в модели (6), построенной в целом по всем скважинам, он равен 0,496, что указывает на обоснованность проведенной кластеризации скважин и необходимость дифференцированного подхода в решении подобных задач.

Таким образом, использование полученных зависимостей позволяет:

- оценивать время очистки призабойной зоны пласта, проводя исследование методом установленных отборов при пуске скважин в эксплуатацию или в период очистки по формулам:

$$t_0 = 0,9t' K_{\text{прод}} / (K'_{\text{прод}} - 0,3K_{\text{прод}}) \quad (7)$$

(по скважинам группы 1);

$$t_0 = \frac{t'(1 - 0,72K'_{\text{прод}}) / K_{\text{прод}}}{0,28K'_{\text{прод}} / K_{\text{прод}}} \quad (8)$$

(по скважинам группы 2);

$$t_0 = 0,64t' K_{\text{прод}} / K'_{\text{прод}} - 0,3K_{\text{прод}} \quad (9)$$

(по скважинам группы 3);

$$t_0 = 0,47t' K_{\text{прод}} / K'_{\text{прод}} - 0,3K_{\text{прод}} \quad (10)$$

(по скважинам группы 4),

при этом на использование зависимостей (7)–(10) накладываются ограничения:  $K'_{\text{прод}}/K_{\text{прод}} > 0,2$ ;  $t_0 < 610$  суток;

- оценивать эффективность воздействия на ПЗП при пуске скважины в эксплуатацию по значениям  $K'_{\text{прод}}/K_{\text{прод}}$ . Эффект при этом определяется с использованием зависимостей, представленных на рисунке, как разница между эталонным значением  $K'_{\text{прод}}/K_{\text{прод}}$  при  $t_0=0$  и  $t'/t_0=0$  и фактическим значением  $K'_{\text{прод}}/K_{\text{прод}}$ ;
- прогнозировать начальный дебит скважин и дебит после очистки ПЗП (при условии вскрытия пласта на глинистом растворе и проведении кумулятивной перфорации из расчета 20 отв/пог.м);
- оценивать эффективность иных методов первичного и вторичного методов вскрытия пластов по значениям времени очистки ПЗП и значениям  $K'_{\text{прод}}$  после очистки призабойной зоны, а также по динамике изменения  $K'_{\text{прод}}$  в период очистки ПЗП;
- определять эффективность методов воздействия на ПЗП по значениям времени очистки, значений  $K'_{\text{прод}}$  на момент очистки, а также по динамике изменения  $K'_{\text{прод}}$  в период очистки;

- оценивать эффективность бурения скважин различной конструкции.

Проведенный анализ и обобщение процесса очистки призабойной зоны и изменения коэффициента продуктивности добывающих скважин во времени, полученные при этом результаты позво-

лили предложить ряд алгоритмов, позволяющих повысить эффективность оценки результативности технологий, направленных на расширение ресурсной базы месторождений с трудноизвлекаемыми запасами Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпуров И.В., Захаренко В.А., Фурсов А.Я. Дифференцированный анализ степени вовлечения и выработанности запасов юрских залежей в пределах Западно-Сибирской НГП // Недропользование XXI век. – 2015. – № 1 (51). – С. 12–19.
2. Дмитриевский А.Н., Еремин Н.А. Инновационный потенциал умных нефтегазовых технологий // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2016. – № 1. – С. 4–9.
3. Economides J.M., Nolte K.I. Reservoir stimulation. – West Sussex, England: John Wiley and Sons, 2000. – 856 p.
4. Муслимов Р.Х. Современные методы повышения нефтеизвлечения: проектирование, оптимизация и оценка эффективности. – Казань: ФЭН, 2005. – 688 с.
5. Webb K.J., Black C.J.J., Tjetland G. A Laboratory Study Investigating Methods for Improving Oil Recovery in Carbonates // International Petroleum Technology Conference. – Doha, Qatar, 2005. – P. 1–6. DOI: 10.2523/IPTC-10506-MS.
6. Optimization of Surfactant-based Fluids for Acid Diversion / H.A. Nasr-El-Din, M.S. Van Domelen, L. Sierra, T.D. Welton // European Formation Damage Conference. – Scheveningen, The Netherlands, 2007. – P. 1–11. DOI: 10.2118/107687-MS.
7. Gomari K.A.R., Karoussi O., Hamouda A.A. Mechanistic Study of Interaction between Water and Carbonate Rocks for Enhancing Oil Recovery // Europec/EAGE Annual Conference and Exhibition. – Vienna, Austria, 2006. – P. 1–8. DOI: 10.2118/99628-MS.
8. О выборе стратегии заканчивания нефтегазовых скважин / И.Н. Гайворонский, А.А. Меркулов, А.В. Шумилов, А.Д. Савич, И.А. Черных, В.М. Шуров // Нефтяное хозяйство. – 2015. – № 11. – С. 104–108.
9. Физические свойства эмульсионных систем с содержанием наночастиц SiO<sub>2</sub> / В.В. Сергеев, Н.Г. Беленкова, Ю.В. Зейтман, В.Ш. Мухаметшин // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Т. 9. – № 6. – С. 37–64. DOI: 10.15828/2075-8545-2017-9-6-37-64.
10. Аналитическая методика оценки эффективности технологии отбора прикровельной нефти из водоплавающих залежей, верифицированная на гидродинамической модели / Р.Ф. Якупов, А.А. Гимазов, В.Ш. Мухаметшин, Р.И. Макаев // Нефтяное хозяйство. – 2018. – № 6. – С. 66–69. DOI: 10.24887/0028-2448-2018-6-66-69.
11. Quo Vadis, Extreme Overbalance? / L. Behrmann, K. Huber, B. McDonald, B. Couët, J. Dees, R. Folse, P. Handren, J. Schmidt, P. Snider // Oilfield Review. – 1996. – V. 8. – № 3. – P. 18–33.
12. Perforating for Stimulation: an Engineered Solution / R.S. Lestz, J.N. Clarke, D. Plattner, A.C. Byrd // SPE Drilling & Completion. – 2002. – V. 17. – № 1. – P. 36–43. DOI: 10.2118/76812-PA.
13. The Usage of Principles of System Geological-Technological Forecasting in the Justification of the Recovery Methods / V.V. Mukhametshin, V.E. Andreev, G.S. Dubinsky, Sh.Kh. Sultanov, R.T. Akhmetov // SOCAR Proceedings. – 2016. – № 3. – P. 46–51. DOI: 10.5510/OGP20160300288.
14. Способ разработки контактных зон на примере Гуймазинского нефтяного месторождения / Р.Ф. Якупов, В.Ш. Мухаметшин, Ю.В. Зейтман, А.Н. Червякова, М.Д. Валеев // Нефтяное хозяйство. – 2017. – № 10. – С. 36–40. DOI: 10.24887/0028-2448-2017-10-36-40.
15. Mukhametshin V.V., Andreev V.E. Search and argumentation of decisions aimed at increasing the efficiency of bottom-hole zone stimulation in oil accumulations with challenged reserves // SPE Russian Petroleum Technology Conference. – Moscow, 16–18 October 2017. – 23 p. DOI: 10.2118/187785-MS.
16. Черевко М.А., Янин К.Е. Первые результаты применения многостадийных гидроразрывов пластов в горизонтальных скважинах Приобского месторождения // Нефтяное хозяйство. – 2015. – № 2. – С. 74–77.
17. Akhmetov R.T., Mukhametshin V.V., Andreev A.V. A quantitative assessment method of the productive formation wettability indicator according to the data of geophysical surveys // SPE Russian Petroleum Technology Conference. – Moscow, 16–18 October 2017. – 12 p. DOI: 10.2118/187907-MS.
18. Мухаметшин В.В. Устранение неопределенностей при решении задач воздействия на призабойную зону скважин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 7. – С. 40–50.
19. Some Testing Results of Productive Strata Wettability Index Forecasting Technique / R.T. Akhmetov, V.V. Mukhametshin, A.V. Andreev, Sh.Kh. Sultanov // SOCAR Proceedings. – 2017. – № 4. – P. 83–87. DOI: 10.5510/OGP20170400334.
20. Каналин В.Г. Интерпретация геолого-промысловой информации при разработке нефтяных месторождений. – М.: Недра, 1984. – 184 с.
21. Добрынин В.М. Деформация и изменение физических свойств коллекторов нефти и газа. – М.: Недра, 1970. – 239 с.
22. Обоснование предельно-допустимых и оптимальных забойных давлений для карбонатных пластов (на примере турнейского яруса Красногорского месторождения) / К.М. Мусин, В.М. Хусаинов, Р.Р. Галлямов, Н.Х. Мусабинова, А.А. Гибадуллин, К.Ф. Шишилова // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть. – М.: Нефтяное хозяйство, 2015. – Вып. 83. – С. 106–113.
23. Мухаметшин В.В. Обоснование трендов повышения степени выработки запасов нефти нижнемеловых отложений Западной Сибири на основе идентификации объектов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 5. – С. 117–124.
24. Каналин В.Г., Капралова М.К. Исследование изменения коэффициента продуктивности при разработке залежей нефти Западной Сибири // Нефтепромысловое дело. – 1981. – № 11. – С. 10–12.
25. Andreev A.V., Mukhametshin V.Sh., Kotenev Yu.A. Deposit Productivity Forecast in Carbonate Reservoirs with Hard to Recover Reserves // SOCAR Proceedings. – 2016. – № 3. – P. 40–45. DOI: 10.5510/OGP20160300287.

Поступила 05.02.2018 г.

#### Информация об авторах

**Мухаметшин В.В.**, кандидат технических наук, доцент кафедры разработки и эксплуатации нефтяных и газонефтяных месторождений Уфимского государственного нефтяного технического университета.

**Андреев В.Е.**, доктор технических наук, директор Института нефтегазовых технологий и новых материалов Республики Башкортостан.

UDC 622.276

## INCREASING THE EFFICIENCY OF ASSESSING THE PERFORMANCE OF TECHNIQUES AIMED AT EXPANDING THE USE OF RESOURCE POTENTIAL OF OILFIELDS WITH HARD-TO-RECOVER RESERVES

Vyacheslav V. Mukhametshin<sup>1</sup>,

vsh@of.ugntu.ru

Vadim E. Andreev<sup>2</sup>,

intnm@yandex.ru

<sup>1</sup> Ufa State Petroleum Technological University,  
1, Kosmonavtov street, Ufa, 450062, Russia.

<sup>2</sup> Institute of Oil Technology and New Materials of Bashkortostan Republic,  
129/3, Oktyabrya avenue, Ufa, 450075, Russia.

**Relevance.** The active small and medium-sized oil deposits with hard-to-recover reserves involvement in the development in the context of oil production decline in highly productive oil fields in this country is largely determined by a justified choice and creation of new innovative technologies allowing ensuring these fields' operation profitability. In this regard, the actual task is to create a set of various algorithms based on the deposits being in operation for a long time development experience generalization, allowing selection and justification for the use of best practices in other geological and field conditions, taking into account the specifics of new facilities, and from the time of the field's being out of exploration.

**The aim** of the research is to develop an algorithm for evaluating the effectiveness of measures aimed at improving the efficiency of the primary and secondary penetration technologies, the bottomhole formation zone and the bed treatment in various geological and field conditions to justify their employment and reduce the risks of inefficient decisions making on the basis of the field data generalization.

**Methods.** Discriminatingly, the authors have carried out a geological and field analysis and generalization of well production data for conditions of different groups of wells in the West Siberian oil and gas province oil fields. Using the methods of mathematical statistics and probability theory, they studied the dynamic pattern of the bottomhole formation zone clean-up degree and the well production coefficient according to the actual production data taking into account a nondimensional time.

**Results.** We obtained the models underlying various algorithms for evaluating the effectiveness of formation exposing and impact on well bottom-hole zone for oil extraction intensification, reduction of the products cost and profitability increase when introducing into exploitation and further development of fields with hard-to-recover reserves.

**Conclusion.** The obtained results, methods and algorithms allow improving the efficiency of innovative technologies application assessment and searching for technological solutions and substantiation aimed at expanding the use of resource base of the deposits on the border of economic feasibility.

### Key words:

Productivity factor, bottom-hole formation zone, hard-to-recover reserves, intensification, resource base.

### REFERENCES

- Shpurov I.V., Zakharenko V.A., Fursov A.Ya. A differentiated analysis of the degree of involvement and the depletion of stocks of Jurassic deposits in the Western Siberian oil-and-gas province. *Nedropolzovanie XXI vek*, 2015, no. 1 (51), pp. 12–19. In Rus.
- Dmitrievskiy A.N., Eremin N.A. The innovative potential of the smart oil and gas technologies. *Geology, geophysics and development of oil and gas fields*, 2016, no. 1, pp. 4–9. In Rus.
- Economides J.M., Nolte K.I. *Reservoir stimulation*. West Sussex, England, John Wiley and Sons, 2002. 856 p.
- Muslimov R.Kh. *Sovremennyye metody povysheniya nefteizvlecheniya: proektirovanie, optimizatsiya i otsenka effektivnosti* [Modern methods of oil recovery increasing: design, optimization and performance evaluation]. Kazan, FEN Publ., 2005. 688 p.
- Webb K.J., Black C.J.J., Tjetland G. A Laboratory Study Investigating Methods for Improving Oil Recovery in Carbonates. *International Petroleum Technology Conference*. Doha, Qatar, 2005. pp. 1–6. DOI: 10.2523/IPTC-10506-MS.
- Nasr-El-Din H.A., Van Domelen M.S., Sierra L., Welton T.D. Optimization of Surfactant-based Fluids for Acid Diversion. *European Formation Damage Conference*. Scheveningen, The Netherlands, 2007. pp. 1–11. DOI: 10.2118/107687-MS.
- Gomari K.A.R., Karoussi O., Hamouda A.A. Mechanistic Study of Interaction between Water and Carbonate Rocks for Enhancing Oil Recovery. *Europec/EAGE Annual Conference and Exhibition*. Vienna, Austria, 2006. pp. 1–8. DOI: 10.2118/99628-MS.
- Gayvoronskiy I.N., Merkulov A.A., Shumilov A.V., Savich A.D., Chernykh I.A., Shurov V.M. Choosing oil and gas wells completion strategy. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2015, no. 11, pp. 104–108. In Rus.
- Sergeev V.V., Belenkova N.G., Zeigman Yu.V., Mukhametshin V.Sh. Physical properties of emulsion systems with SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Nanotekhnologii v stroitel'stve*, 2017, vol. 9, no. 6, pp. 37–64. DOI: 10.15828/2075-8545-2017-9-6-37-64. In Rus.
- Yakupov R.F., Gimazov A.A., Mukhametshin V.Sh., Makaev R.I. Analytical method for estimating efficiency of oil recovery technology in case of bottom water-drive reservoir, verified on the hydrodynamic model. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2018, no. 6, pp. 66–69. DOI: 10.24887/0028-2448-2018-6-66-69. In Rus.
- Behrmann L., Huber K., McDonald B., Couët B., Dees J., Folse R., Handren P., Schmidt J., Snider P. Quo Vadis, Extreme Overbalance? *Oilfield Review*, 1996, vol. 8, no. 3, pp. 18–33.
- Lestz R.S., Clarke J.N., Plattner D., Byrd A.C. Perforating for Stimulation: An Engineered Solution.? *SPE Drilling & Completion*, 2002, vol. 17, no. 1, pp. 36–43. DOI: 10.2118/76812-PA.
- Mukhametshin V.V., Andreev V.E., Dubinsky G.S., Sultanov S.K., Akhmetov R.T. The Usage of Principles of System Geo-

- logical-Technological Forecasting in the Justification of the Recovery Methods. *SOCAR Proceedings*, 2016, no. 3, pp. 46–51. DOI: 10.5510/OGP20160300288.
14. Yakupov R.F., Mukhametshin V.Sh., Zeigman Yu.V., Chervyakova A.N., Valeev M.D. Metamorphic aureole development technique in terms of Tuymazinskoye oil field. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2010, no. 10, pp. 36–40. DOI: 10.24887/0028-2448-2017-10-36-40. In Rus.
  15. Mukhametshin V.V., Andreev V.E. Search and argumentation of decisions aimed at increasing the efficiency of bottom-hole zone stimulation in oil accumulations with challenged reserves. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*. Moscow, 16–18 October 2017. 23 p. DOI: 10.2118/187785-MS.
  16. Cherevko M.A., Yanin K.E. The first results of the application of multi-stage hydraulic fracturing in horizontal wells of Priobskoye field. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2015, no. 2, pp. 74–77. In Rus.
  17. Akhmetov R.T., Mukhametshin V.V., Andreev A.V. A quantitative assessment method of the productive formation wettability indicator according to the data of geophysical surveys. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*. Moscow, 16–18 October 2017. 12 p. DOI: 10.2118/187907-MS.
  18. Mukhametshin V.V. Eliminating uncertainties in solving bottom hole zone stimulation tasks. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 7, pp. 40–50. In Rus.
  19. Akhmetov R.T., Mukhametshin V.V., Andreev A.V., Sultanov Sh.Kh. Some Testing Results of Productive Strata Wettability Index Forecasting Technique. *SOCAR Proceedings*, 2017, no. 4, pp. 83–87. DOI: 10.5510/OGP20170400334.
  20. Kanalin V.G. *Interpretatsiya geologo-promyslovoy informatsii pri razrabotke neftnykh mestorozhdeniy* [Geological information interpretation in oil fields development]. Moscow, Nedra Publ., 1984. 184 p.
  21. Dobrynin V.M. *Deformatsiya i izmenenie fizicheskikh svoystv kolektorov nefti i gaza* [Oil and gas reservoirs deformation and physical properties change]. Moscow, Nedra Publ., 1970. 239 p.
  22. Musin K.M., Khusainov V.M., Gallyamov R.R., Musabirova N.Kh., Gibadullin A.A., Shipilova K.F. Obosnovanie predelnodopustimykh i optimalnykh zaboynykh davleniy dlya karbonatnykh plastov (na primere turneyskogo yarusa Krasnogorskogo mestorozhdeniya) [Maximum permissible and optimal bottom-hole pressures substantiation for carbonate reservoirs (on the example of the Krasnogorsk oil field Tournaisian tier)]. *Sbornik nauchnykh trudov TatNIPIneft*. Moscow, Neftyanoe khozyaystvo Publ., 2015, Iss. 83, pp. 106–113.
  23. Mukhametshin V.V. Rationale for trends in increasing oil reserves depletion in Western Siberia cretaceous deposits based on targets identification. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 5, pp. 117–124. In Rus.
  24. Kanalin V.G., Kapralova M.K. Issledovanie izmeneniya koeffitsienta produktivnosti pri razrabotke zalezhey nefti Zapadnoy Sibiri [Study of productivity factor changes in Western Siberia oil deposits development]. *Oilfield Engineering*, 1981, no. 11, pp. 10–12.
  25. Andreev A.V., Mukhametshin V.Sh., Kotenev Yu.A. Deposit Productivity Forecast in Carbonate Reservoirs with Hard to Recover Reserves. *SOCAR Proceedings*, 2016, no. 3, pp. 40–45. DOI: 10.5510/OGP20160300287.

Received: 5 February 2018.

#### Information about the authors

**Vyacheslav V. Mukhametshin**, Cand. Sc., associate professor, Ufa State Petroleum Technological University.

**Vadim E. Andreev**, Dr. Sc., director, Institute of Oil Technology and New Materials of Bashkortostan Republic.



УДК 622.014.2:658.513.011.56:681.3.001.57

## РАЗРАБОТКА БАЗОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВЫЕМКИ ИСКОПАЕМОГО С ПОВОРОТОМ КОНВЕЙЕРА НА 90°

**Жетесова Гульнара Сантаевна<sup>1</sup>,**  
zhetesova@mail.ru

**Бейсембаев Каким Манапович<sup>1</sup>,**  
Kakim08@mail.ru

**Малыбаев Нурлан Сакенович<sup>1</sup>,**  
malybaev@yandex.ru

**Юрченко Василий Викторович<sup>1</sup>,**  
juvv76@mail.ru

**Шманов Махамбет Нажметдинович<sup>1</sup>,**  
shmanovm@mail.ru

<sup>1</sup> Карагандинский государственный технический университет,  
Казахстан, 100012, г. Караганда, Бульвар Мира, 56.

**Актуальность** работы обусловлена удорожанием выемки пластов твердых минералов при подземной добыче. Применение более производительных и эффективных технологий сдерживается отсутствием поточных средств транспортирования добытых минералов. Впервые промышленное использование поворотного конвейера выполнено фирмой Joy (США) в начале 2000 г. Поворотный ленточный конвейер имел большие габариты и был сложен в изготовлении.

**Цели:** анализ конструкций, исследование параметров и разработка нового конвейера, создание элементов методики его расчета и базовых технологий выемки короткими забоями с учетом опыта создания аналогичной технологии в Караганде.

**Объект исследования** – технология выемки пластов твердых минералов при подземной добыче.

**Методы.** С учетом обеспечения патентной новизны и отсутствия достаточных публикаций выполнено: системный анализ конструкций поворотных конвейеров (до 90°), технологий разработки пластов твердых минералов, методик их моделирования за период около 40 лет. Исследования проведены на основе метода конечных элементов и лианеризации уравнений динамики с учетом особенностей нагружения и деформирования элементов конструкций в зоне поворота, сопоставлены схемы ленточных и скребковых конвейеров.

**Результаты.** Испытания выявили выпячивание ленты, большие усилия на боковые стороны секций конвейера и их расхождение в зоне поворота. Последнее характерно и для скребкового конвейера. Созданная методика позволяет определить основные параметры конвейеров, учитывает нелинейное взаимодействие ленты с направляющими и коэффициент трения скольжения, позволяет рассчитать боковую нагрузку и параметры ленты. Установлено, что в условиях камерной выемки более эффективен и безопасен скребковый конвейер. Его расчет и изготовление проще, а размеры по вертикали в 1,2–1,3 раза меньше, чем у ленточного конвейера. Построена имитационная модель, и получены основные параметры скребков, опорные усилия и шаги их установки. Секции конвейера могут поворачиваться с помощью шарниров, один из которых соединён с левым бортом конвейера, а другой в этот момент разъединён с правым. Конструкция конвейера и элементы базовой коротко забойной технологии защищены евразийским и казахстанским патентами и обеспечат эффективную выемку сложно залегающих ископаемых; в 2–3 раза уменьшат первоначальную стоимость работ. Прочность конструкции выше, чем у ленточного конвейера, поэтому её можно применить и для разработки руд, с буровзрывной отбойкой полезного ископаемого.

### **Ключевые слова:**

Комплексное использование, поворот, модель, расчет, контакт, Ansys, Adams, трудноизвлекаемые запасы.

### **Введение**

Для разработки пластовых месторождений трудноизвлекаемых запасов существуют технологические схемы, обеспечивающие более эффективную выемку, чем традиционные лавные, но их промышленное применение сдерживает трудно решаемая проблема поворота транспортного потока конвейером на 90°. Ее решение обеспечивает проходческим и специализированным комбайнам возможность непрерывно проводить очистные камеры, внедряясь с транспортной выработки в боковую стенку, а после проходки обратным ходом выходить из камеры и продвигаться вперед для очередного разворота и выемки следующей камеры.

Производительность такой системы не менее чем у лав, а затрат на начало работ в 2–3 раза меньше. Но применение таких систем сдерживается отсутствием рациональных конструкций и методики их расчета.

### **Сопоставления и основные решения по реализации эффективной выемки**

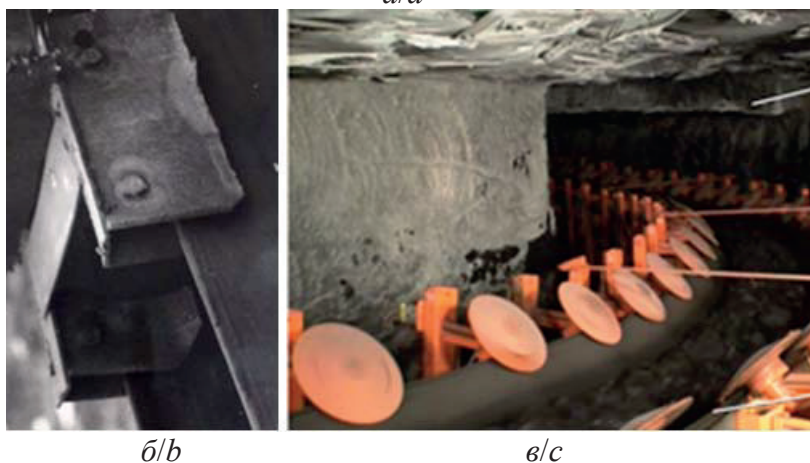
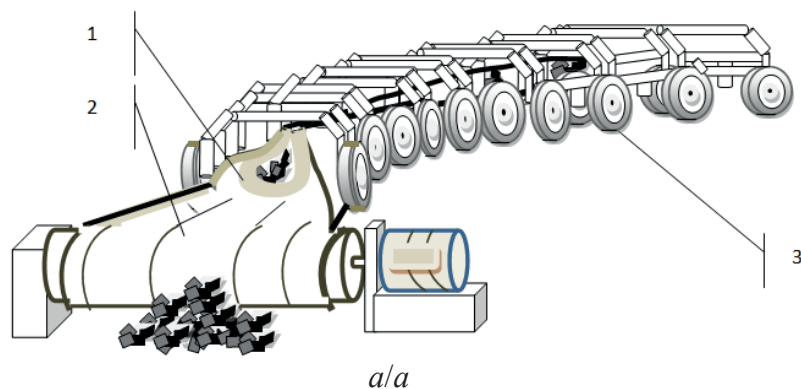
Конечно, для перегрузки потока возможно применение нескольких конвейеров или самоходных вагонов, но в условиях ограниченности сечения подземных выработок и камер это лишает технологию маневренности, и ее конкурентоспособность снижается. Но проблема состояла не только в том,

чтобы повернуть поток (такие варианты иногда применялись в лавных конвейерах), но и в том, чтобы сделать это в любом месте по длине конвейера, поскольку весь конвейер шагами втягивался в выработку или наоборот выходил из нее, т. е. поворот надо осуществить у любого рештака (секции) става конвейера.

Промышленная реализация схемы поворота частично осуществлена в США фирмой «Джой» (Joy), традиционно использующей ленточные конвейеры при разработке угольных пластов камерными системами до глубины 200 м. Для этого была создана новая методика проектирования и получено около 10 патентов на конструкцию конвейера [1, 2], поскольку ранее учитывались малые углы поворота [3–6]. Решались вопросы предотвращения вспучивания ленты в зоне поворота и особенностей ее напряженно-деформированного состояния в связи с одновременным действием на полотно больших, при длине ленты до 160 м, растягивающих и сжимающих усилий. Фирмой Joy была создана комбинированная лента из специальной мягкой резины по бокам и прочного кевлара в центре. «Ню хау» проекта поддерживалось на всех этапах проектирования системы и даже при её эксплуатации. Система должна была способствовать

развитию новых методов освоения недр и добычи полезных ископаемых, размещения под землей транспортных коммуникаций и опасных производств. С этими решениями связано и вовлечение в освоение недр известной корпорации Space X, разрабатывающей космические проекты. В 70–80 гг. аналогичные предложения были высказаны в Казахстане ректором Карагандинского политехнического института (КПТИ), академиком А.С. Сагиновым при создании Центрально-Казахстанской академии АН и Института проблем комплексного использования недр, в котором исследовалась безлюдная выемка на основе камерных технологий и проходческих роботов [7]. Ранее в Караганде с участием КПТИ (ныне КарГТУ) и Гипроуглегормаш были проведены испытания конвейеров вначале на базе ленточных (КЛИП1), имевших конструктивные схемы бункер-конвейеров на колесном ходу Л.М. Алотина [4], а затем и скребковых конвейеров [8].

Испытания по заказу головного института Пермгипрогормаш прошли начиная с 1986 г. Вначале был испытан конвейер длиной 40 м с поворотом до 45°, а затем, в 1987 г., до 90°, рис. 1, а. Создание поворотного конвейера в Караганде частично финансировалось ПО Уралкалий. Причина это-



**Рис. 1.** Сопоставление конструкций: а) КЛИП1 с поворотом транспортирования на 45°: 1 – каплеобразование ленты в зоне поворота (реконструкция фото); 2 – выравнивание ленты при выходе из неё; 3 – колеса; б, в) направляющая КПТИ для предотвращения вспучивания и дисковые упоры фирмы «Joy»

**Fig. 1.** Comparison of designs: а) KLIP1 with 45° transportation turn: 1 is the tape equalization in a turn zone; 2 is the alignment of a tape behind a turn zone; 3 are the wheels; б, с) a plate (KSTU) and a disk (Joy) for uplift prevention

го в том, что первые комбайны для камерной выемки калийных солей создавались в Караганде (Караганда 7/15 и частично Урал 20 КС) при участии лауреата Гос. Премии СССР, доц. КарГТУ А.Н. Шманева [9]. В испытаниях было установлено, что под действием поперечных сил возможны смещения между секциями конвейера и образование каплеобразной формы ленты на повороте, вызывающие её интенсивный износ. Установлена необходимость предварительного натяжения ленты. В экспериментальном порядке это производилось винтовыми устройствами. Стабилизация ленты в зоне поворота выполнялась в виде направляющей с пазом длиной до 0,15 м, в который входила боковая часть ленты, рис. 1, б. Но это способствовало тому, что между лентой и поверхностью паза возникало трение, вызывающее износ и возрастание потребного усилия на приводном барабане, и соответственно смещение между секциями. В версии ф. Жоу были применены наклонные диски (рис. 1, в), оси которых крепились в верхней части секции и прижимали ленту к боковым наклонным роликам, установленным ниже. Движение ленты вызывало вращение дисков, уменьшавших трение, и, кроме того, имелась возможность упругого смещения дисков вдоль оси, что смягчало режим работы. Но высота этих элементов составила свыше 0,2 м, а с учетом ролико-опор полотна – более 0,5 м, что исключало его применение в лавах по традиционным схемам и в камерах тонких пластов, доля вовлечения которых в добычу с каждым годом возрастает.

Разработка скребкового одноцепного конвейера с центральным расположением цепи с поворотом на 90° была проведена с участием КПТИ ещё раньше [8]. В ходе испытаний рассмотрены особенности динамики в зоне поворота и установлена принципиальная возможность его устойчивой работы. В конце 80-х гг. проведены промышленные испытания агрегата Тентек 2КБ (главный конструктор к.т.н. Б.Я. Пономарев из Карагандинского научно-исследовательского угольного института КНИУИ, ПО Карагандауголь) с горизонтально замкнутым скребковым конвейером. Тентек 2КБ – это автоматизированный конвейер-поезд на колесном ходу с безлюдной выемкой [5]. Его секции (рис. 2) шарнирно соединены по центру и несут изгибающийся горизонтально-замкнутый конвейер с консольными скребками, с поворотом транспортирования на угол до 90° за счет специальной поворотной платформы. Рабочая и холостая ветви расположены на одном уровне, поэтому поворот происходил вокруг вертикальной оси. Он осуществлялся на 6–7 секциях, разворачивающихся в пределах специальной платформы у входа в камеру. Это вызывало необходимость после выхода агрегата из камеры и передвигения к зоне очередной камеры демонтировать платформу, а затем устанавливать её на новом месте. Для поддержания кровли применялись ленточные гусеницы в верхней части секции с небольшим подпором от

гидростойки. Передвижение происходило без снятия крепи с распора. Привод располагался на транспортном штреке в конце агрегата, а вращение исполнительного органа выполнялось через карданную передачу. Эти работы проводились и в Центрально-казахстанском отделении АН, где решались вопросы устранения недостатков и создания более совершенных конструкций (авторы статьи). Испытания, проведенные на ш. Тентекская, подтвердили основные конструктивные и технологические решения. Пройдено девять камер, длиной не менее 45 м. Между камерами обычно оставляются угольные целики. Но у Тентек 2КБ была возможность после выемки камеры развернуть барабаны и расширить камеру, выполняя обратный ход. Но ширина конвейера была в 2 раза больше, чем при вертикальном расположении ветви, а скребки крепились консольно, что вызывало их изгиб. Система не могла поворачиваться у любого рештака, а только у поворотных платформ.

Для ленточных и скребковых конвейеров была выявлена общая проблема, и она заключалась в резком изменении условий работы деталей, расположенных в зоне поворота по большему и меньшему радиусу. В последней зоне возникали большие опорные усилия на борт конвейера, а в первой действовали растягивающие нагрузки. Для ленточных конвейеров это вызывало выпирание ленты, а для скребковых поломку консольных скребков, и во всех случаях смещения секций.

После распада СССР связи с предприятиями Уралкалий нарушились, а ПО Карагандауголь было передано в ArcelorMittal, что полностью изменило условия работы КарГТУ, Гипроуглегормаш и лаборатории безлюдной выемки Центрально-казахстанского отделения АН, в результате чего исследования были прекращены. В то же время ф. Жоу в США, после успешных экспериментов, перешла к промышленному использованию таких систем для камерной отработки угольных пластов и в Уралкалий рассматривался вопрос о приобретении для РФ американского ленточного конвейера-поезда [1].

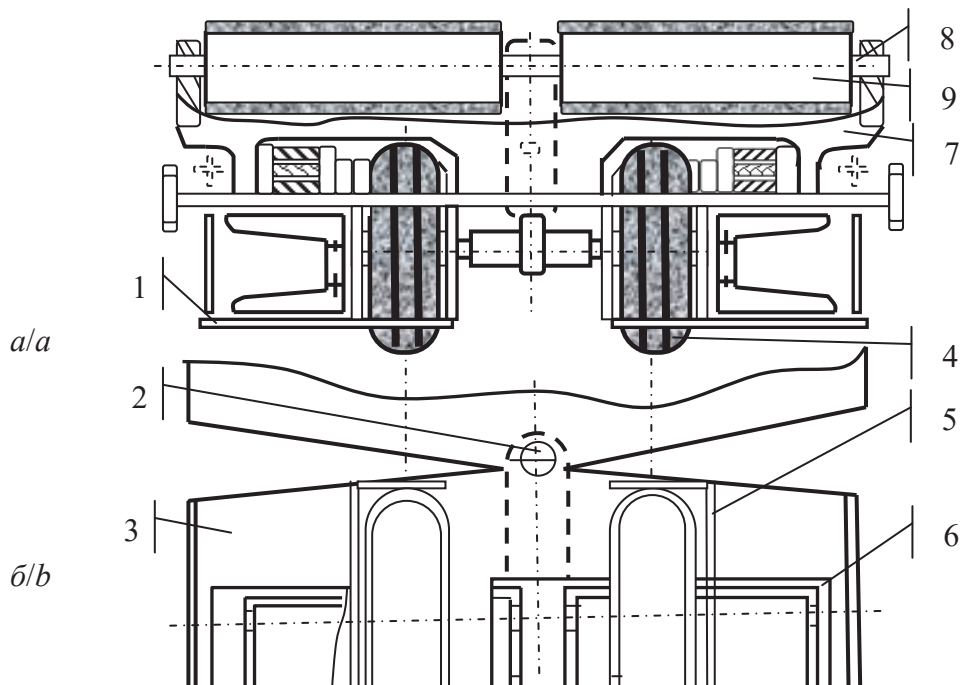
#### Основные методические решения и их реализация в программных пакетах

В КарГТУ эти работы затем были продолжены. С этой целью были разработаны программные комплексы для моделирования зоны поворота на основе пакетов Ansys для ленточных, а с применением пакета Adams для скребкового конвейеров, что позволяло создать методику расчета нагрузок в этой зоне и работоспособную конструкцию. В первом случае (рис. 3, а), учитывая особенности сеточных технологий расчета с простой линейной [10] и сложной моделями [11–13], выбран анализ на основе метода конечных элементов в соответствии с методикой [14, 15]. Целью моделирования было получение предварительной картины контактного взаимодействия боковой поверхности ленты с по-

верхностью платформы, уточнение коэффициентов упругости и пластичности, набора конечных и контакт-элементов, адекватно описывающих процесс. Учитывалось нелинейное деформирование целевой поверхности ленты, проскальзывание с коэффициентом трения (0,1–0,2). Начальная модель в основном предназначена для условий работы конвейеров, приведенных в [16, 17], а также для подготовки уточненной модели с имитацией всех основных элементов конвейера (роliko-опор, сложной формы ленты, рамы секции). Это позволит проводить анализ особенностей работы конвейеров, возможности их создания или ремонта в условиях РК, а также сопоставления возможностей проектирования ленточных и скребковых конвейеров, когда необходимо иметь простые конструктивные решения и методику расчета, используемую в режимах работы с обратной связью. Она позволяет проверить обоснованность выдвинутых предложений о характере деформации ленты и обеспечении её предварительного натяжения с целью исключения больших величин выпирания.

С учетом требований к контактнм задачам в приложении Ansys Contact Wizard выбраны контактные пары и конечные элементы Solid 92 и Conta 174, рис. 3, ж. Для адекватности модели, имеющей ряд неопределенных параметров, требуется многократное использование модели с подбором и перерасчетом данных. При этом требования предъявляются и к методике построения сетки

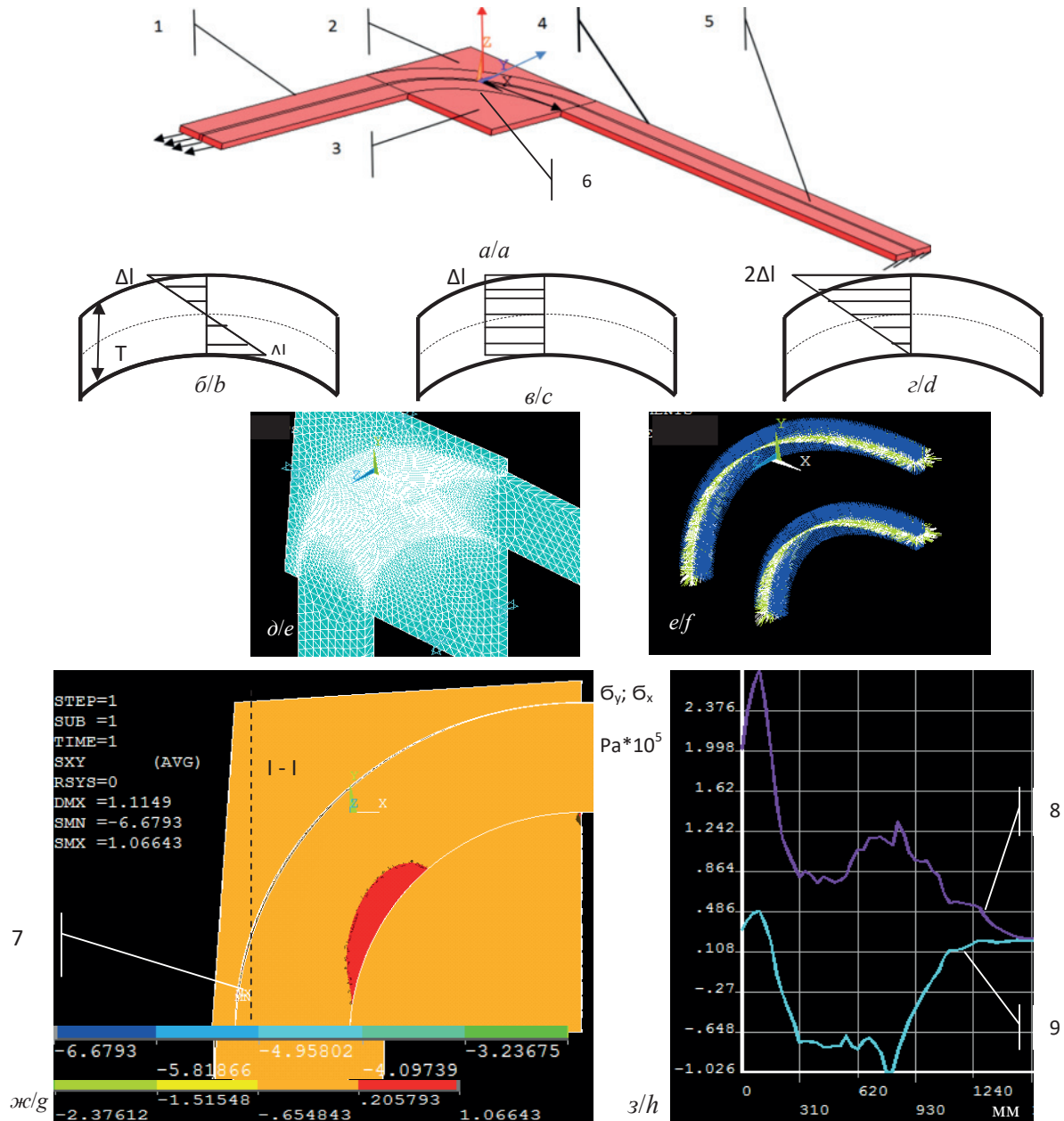
[18, 19]. Поворот ленты сопровождается растяжением волокон, дальних от центра поворота (ЦП), и сжатием ближних к нему (рис. 3, б). Но в реальности сжатие вызовет каплеобразование материала, а при наличии рассредоточенных опор волнообразное выпирание с нулевыми значениями у опор. Для предотвращения выпирания материал ленты может быть предварительно растянут (рис. 3, в) так, чтобы его сжатие при повороте оказалось компенсированным (рис. 3, г). Но тогда дальние волокна будут растянуты на величину в 2 раза больше, чем это необходимо для поворота на 90°. Можно допустить небольшую волнообразность, чтобы снизить требования к материалу ленты, поэтому удерживающие устройства необходимы в любом случае. Кроме распределения напряжений  $\tau_{xy}$ , представленных на цветной диаграмме (рис. 3, ж), где представлены опасные зоны нагружения, по любому из сечений могут быть построены графики уточненных  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  или  $\sigma_z$ , а также эквивалентные напряжения и деформации, для чего в программу достаточно ввести координаты начальной и конечной точки [20] (рис. 3, з). Можно получить и напряжения по контактнм поверхностям, что позволяет судить о величине бокового давления смещающего секции. Напряжения в волокнах и условия для развития трещин существенно сокращаются при снижении модуля упругости ленты, чем вероятно и была продиктована комбинированная конструкция ленты ф. Жоу. Здесь деформации во-



**Рис. 2.** Сечение (а) и вид снизу (б) секции конвейера-поезда Тентек: 1 – короб с рабочей (слева) и холостой (справа) ветвями конвейера; 2 – шарнирное соединение секций; 3 – корпус; 4 – колеса; 5 – кожух; 6 – лента гусеничного перекрытия; 7 – рама гусениц; 8, 9 – ось и барабан ленточных гусениц

**Fig. 2.** Section (a) and bottom view (b) of the conveyor-train Tentek: 1 is the box with a loaded (left) and return (right) conveyor strands; 2 is the socket join of the sections; 3 is the basis frame; 4 are the wheels; 5 is the casing; 6 is the supporting tape; 7 is the track frame; 8, 9 is the axis and the drum of tape track





**Рис. 3.** Моделирование зоны поворота: а) модель, 1, 4 – дальние от центра поворота части ленты; 2, 3 – направляющие опоры; 5 – малодеформируемая часть; 6 – зона контакт-элементов; расчетные и компенсирующие деформации ленты: б) от изгиба; в) предварительные; г) компенсирующие; д) конечно-элементная сетка; е) вид контакт-элементов на целевой и контактной поверхности; ж) концентрация напряжения  $\tau_{xy}$  в ленте у направляющей опоры; 7 – зона опасных напряжений; з) напряжения  $\sigma_y$  (8) и  $\sigma_x$  (9) вдоль линии I-I (а, д, е, ж, з, – фото с экрана Ansys)

**Fig. 3.** Modeling a swivel zone: а) model; 1, 4 are the parts of the tape remote from rotation center; 2, 3 are the guide supports; 5 is the slightly deformed part; 6 is the contact-element zone; the calculated and compensating deformations of the tape: б) from a bend; в) preliminary; г) compensating; д) finite elements grid; е) contact-elements on a target and contact surface; г) stress concentration  $\tau_{xy}$  at the support; 7 is the critical stress zone; h) stresses  $\sigma_y$  (8) and  $\sigma_x$  (9) along the line I-I (а, е, г, i, k are the photo from the Ansys screen)

локон (рис. 3, б, г) почти в 2–10 раз меньше, чем по краям, а следовательно, можно применять жесткие прочные материалы. В условиях республики Казахстан создать такую ленту затруднительно, что следует из анализа трещинообразования по [21, 22], где подпрограммой Ansys Concentrat KPs

выполнена генерацией сетки в окрестности вершины трещины, а также с учетом [10, 13, 23]. Но имеется возможность применения полученных результатов при углах поворота до 45° для магистральных конвейеров, когда нагрузки в зоне поворота существенно уменьшаются.

По аналогии для скребкового конвейера усилия на борта будут также высокими, и они распределяются на зоны контакта. Как оказалось, получить методику расчета давления в зоне поворота для скребкового конвейера проще даже с учетом динамики движения конвейера и колебательных процессов, имеющих в системе [24]. Эти методы, основанные на простых алгоритмах линеаризации уравнений динамики [25, 26], получили в последние годы широкое распространение в авиапромышленности и робототехнике [27–29], для проектирования машин сельского хозяйства [30], а также могут использоваться для получения моделей контроля автоматизированной работы конвейеров (рис. 4). Уравнения движения приведены для трех скребков. Для остальных они составляются так же. Полный поворот на 90° осуществляется на шести рештаках с доворотом каждого на угол  $d\Delta$ . В (1), (3) описывается поступательное движение в пределах рештака (рис. 4, а, б), а в (2) учитываем, что средний скребок длиной  $R$  при переходе зоны соединения двух рештаков дополнительно совершает вращение на этот же угол. Это приводит к центробежной силе – последнее слагаемое в уравнении (2), т. е. в момент перехода с рештака на рештак возникает резкое изменение направления действия сил и дополнительное вращательное движение скребка:

$$Ft_i - Ftr_{li} - Ftr_{pi} - Fs_i - \frac{d^2x}{dt^2}(m_s + m_g + m_z) = 0; \quad (1)$$

$$\cos\left(\frac{d\Delta}{2}\right)(Ft_{i+1} - Ftr_{li+1} - Ftr_{pi+1}) - Fs_{i+1} - \frac{d^2x}{dt^2}(m_s + m_g + m_z) - \frac{(m_s + m_g + m_z)}{R} \frac{dx}{dt} = 0; \quad (2)$$

$$\cos(d\Delta)(Ft_{i+2} - Ftr_{li+2} - Ftr_{pi+2}) - Fs_{i+2} - \frac{d^2x}{dt^2}(m_s + m_g + m_z) = 0. \quad (3)$$

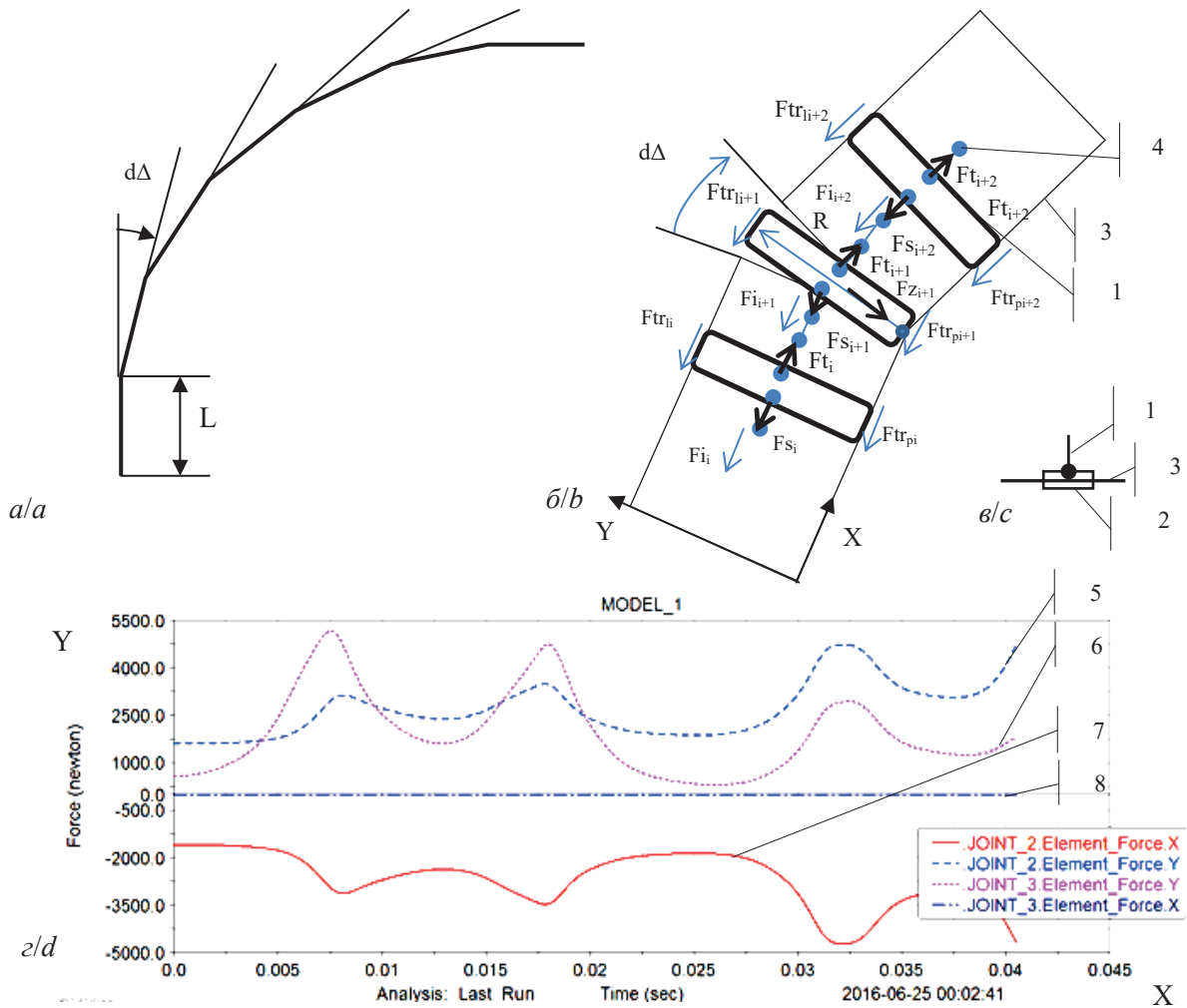
Движение скребка в зоне поворота рассматривается в решении Adams как ползунная и вращательная пара для элементов Link, в которую входят борт конвейера и скребок (рис. 4, в). Основное влияние на величины опорных реакций оказывают силы тяги, массы и моменты инерции конструкции, угол поворота рештаков, которые вводятся через окна приложения Adams. Удобство программы и в том, что можно легко менять типы шарниров от двух- до трехмерных с целью уменьшения динамики и устойчивости скребков с учетом колебаний. В программу можно ввести начальную скорость поступательного движения скребка.

Рассмотрено движение 2–12 скребков, соединенных 2–4 звеньями цепи с моделированием связи двух и трехмерными шарнирами вращения. В последнем случае выполняется условие использования круглозвенной цепи, обеспечивающей повороты скребков в 3D пространстве. Начинали с

рассмотрения 1–3 скребков. Фиксировали нагрузки в зоне опоры скребков по основным осям, при этом можно получить параметры движения в любой маркированной точке скребков и цепи. В режиме, когда поворот осуществляется на шести рештаках (скребки соединяют два звена цепи), надежное конструирование системы вполне осуществимо. Для определения предельных значений рабочих параметров смоделирована ситуация при  $d\Delta > 30^\circ$ . Поэтому для оценки таких аварийных ситуаций приведен график (рис. 4, з). Количество звеньев, соединенных объемными вращательными шарнирами, – четыре. Полученные данные позволяют оценить нагрузки на элементы рештаков, возможные поломки и способы их устранения. Как и в случае ленточного конвейера при моделировании имеем несколько вариантов программ, в частности, для учета движения, когда вектор тягового усилия на средний скребок направлен вдоль оси  $X$  и когда после поворота он изменится на  $d\Delta$ . Проверка некоторых результатов на основе стандартных процедур на языке Visual basic на основе приближенных решений подтверждает их достаточную точность. Разработаны методические рекомендации для моделирования таких устройств с учетом геометрии реальных устройств и их силовых параметров (размеры, инерциальные характеристики, сечение, виды шарнирных связей и трение в них). В отличие от обычных скребков они должны быть усилены и иметь достаточную площадь контакта с бортом конвейера, а система боковых шарниров, связывающая секции рештаков, должна иметь силовое замыкание, позволяя им поворачиваться влево и вправо при поочередном смыкании и размыкании шарниров. Шаг расстановки скребков будет составлять от 0,3–0,4 м, что чаще более чем в 2 раза, чем в обычных конвейерах. Бронированные скребки должны работать в сложных условиях с учетом возможности обвалов кровли, возникновения негабаритных блоков угля с возможностью их силового разрушения при заштыбовке проходного сечения. В таблице приведены направления технологий, где возможно применение поворотных конвейеров КарГТУ (отмечено значком «+») в сопоставлении с технологиями ф. Жоу, значком «-» – при затруднениях в её использовании. Конструкция ф. Жоу, как следует из вышеизложенного, ограничивает её применение в лавах, не возможна на тонких пластах и при ведении буровзрывных работ (БВР) из-за опасности порыва ленты. Кроме того, как следует из производственного опыта, и при короткозабойной выемке, и в нарезных комплексах в основном применяют скребковые конвейеры.

#### Выводы

Конструкция конвейера защищена патентами евразийской организации ЕАПО (Угловой скребковый конвейер, Евразийский патент № 024900 от 31.10. 2016. Бюллетень № 7, 2015) и РК. Исследования позволяют создать основы проектирования

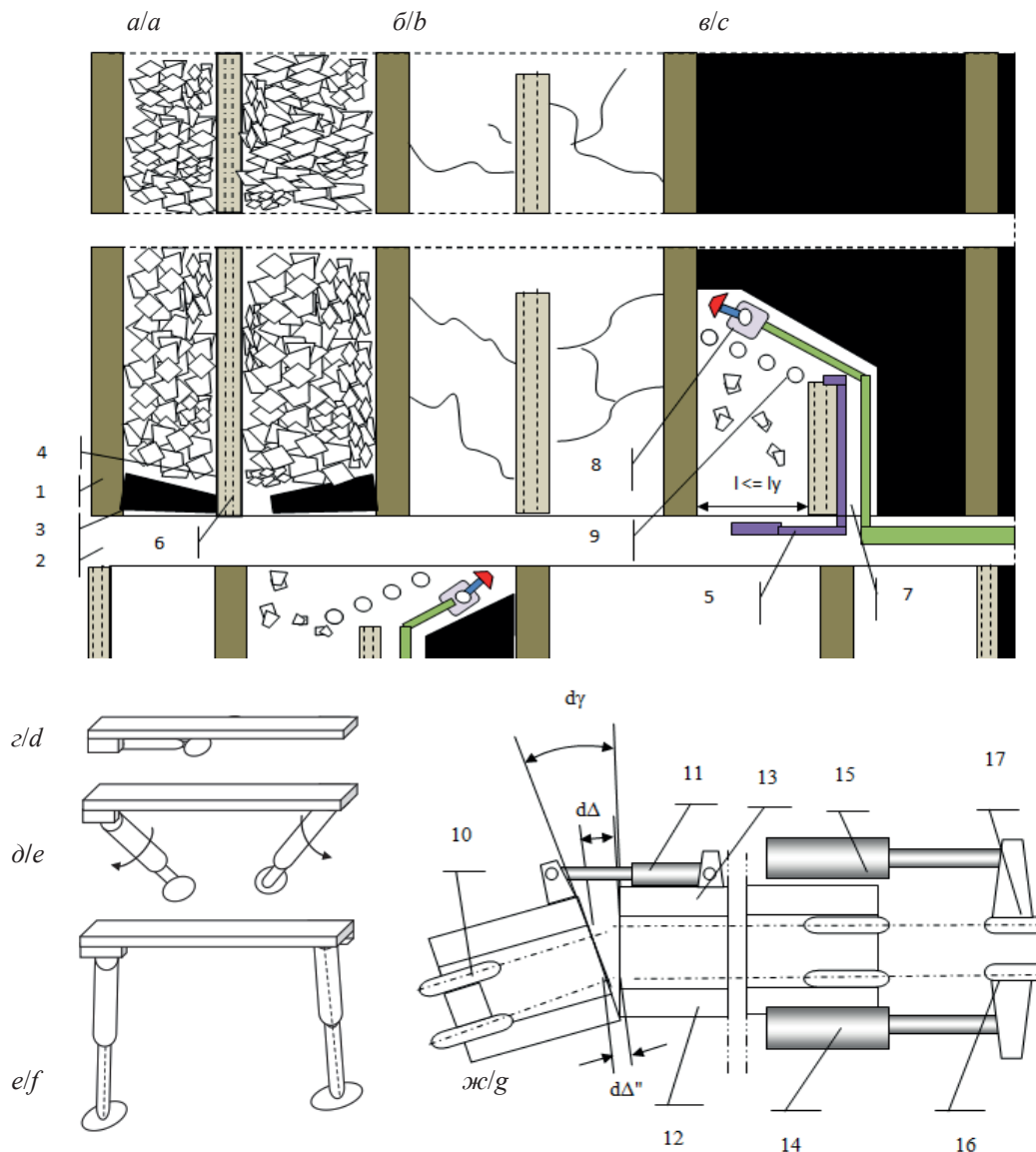


**Рис. 4.** Схемы расчета и усилия в опорных зонах скребков и рештаков: а) зона поворота ( $d\Delta$  – поворот одного рештака длиной  $L$ ); б) поступательные движение крайних и вращательное среднего скребка – 1 относительно бортов – 3;  $F_t$ ,  $F_{tr}$ ,  $F_s$ ,  $F_i$  – силы тяги, трения, сопротивления, инерции скребков  $i$ ,  $i+1$ ,  $i+2$ ;  $F_z$  – центробежная сила на скребке  $i+1$ ; в) поступательная (2, 3) и вращательная (1, 2) пары у ближнего к ЦП борта рештака; г) опорные усилия по осям  $Y$  и  $X$  по нижнему (наклонному) рештаку – 8 (фото с экрана); 5, 7 и 6, 8 – по верхнему (горизонтальному) рештаку (скребки вначале рештаков)

**Fig. 4.** Schemes of calculation and effort in basic zones of scrapers: а) turn zone ( $d\Delta$  is the turn of one chute with a length of  $L$ ); б) rectilinear movement of the first and third scraper, turn of an average scraper – 1;  $F_t$ ,  $F_{tr}$ ,  $F_s$ ,  $F_i$  – tensile forces, friction, resistance, inertia of scrapers  $i$ ,  $i+1$ ,  $i+2$ ;  $F_z$  is the centrifugal force on  $i+1$  scraper; в) rectilinear (2, 3) and rotational (1, 2) couples of chute closest to the center of turn; г) basic efforts on axes ( $Y$ ,  $X$ ) on the first chute – 8; 5, 7 and 6, 8 – on the third chute (scrapers in the beginning chute)

и контроля работы скребкового и ленточного конвейеров с разнесенными поворотными шарнирами (рис. 5, ж) и выбрать оптимальную конструкцию скребкового конвейера с одно- и двухцепным приводом. Созданные 3D-модели представляют текущее состояние нагруженности основных элементов конвейеров, что необходимо в системе обратной связи для автоматизированного управления объектом в постоянно изменяющихся технологических условиях и предотвращения аварийных ситуаций. Созданы базовые технологии выемки с применением очистного оборудования и скребкового поворотного конвейера, который может не терять работоспособность в самых сложных условиях при зава-

лах очистных и проходческих забоев и частичном применении буровзрывных работ и сможет «распечатывать» завалы даже в условиях резкого изменения температурного режима (рис. 5, а, в). Базовая технология предполагает набор групп технологических схем в соответствии с условиями обрабатываемого участка и ожидаемого горного давления. В ней предусматривается использование оконтуривающих целиков, опор, возводимых из закладочной смеси (в зависимости от состояния забоя), предварительная дегазация участка за счет скважин, применение в качестве крепления стационарно-переносной и анкерной крепи или группы роботизированных секций крепи. При этом ра-



**Рис. 5.** Базовая схема выемки пласта: а, б) обрушение кровли над отработанными зонами; в) зона работ; 1 – оконтуривающие целики; 2 – транспортная выработка; 3, 4 – охранные целики; 5 – закладочная машина; 6 – центральная опора; 7 – главная выработка забоя; 8 – комбайн с поворотным конвейером; 9 – крепь забоя; г, д, е) крепь в сложенном при возведении и в рабочем виде; ж) скребковый поворотный конвейер: 10 – звездочки;  $d\Delta^*$ ,  $d\Delta$ ,  $dy$  – линейные и угловое смещения между рештками; 11 – элементы смыкания и замыкания шарниров; 12, 13 – борта рештаков; 14, 15 – гидроцилиндры натяжений цепи; 16, 17 – концевые звездочки

**Fig. 5.** Basic scheme of dredging the layer of minerals: а, б) gradual collapse of a roof in the fulfilled cavities; в) zone of works; 1 is the natural or artificial contouring main support; 2 is the board for transportation; 3, 4 is the natural security support of the main development; 5 is the stowage combine; 6 is the natural or artificial central support; 7 is the main board of a face; 8 is the combine with the rotary conveyor; 9 is the face timbering; г, д, е) timbering in folded form, at installation and in a working look; ж) scraper rotary conveyor: 10 are the forward asterisks;  $d\Delta^*$ ,  $d\Delta$ ,  $dy$  are the linear and angular movements between chutes; 11 are the elements of compulsory connection and disconnection of rotary hinges; 12, 13 are the sides of a chute; 14, 15 are the hydraulic cylinders of chain tension; 16, 17 are the back asterisks

бота осуществляется в режиме обратной связи с горным массивом с системой управляющих программ технологического и геомеханического состояния. Будет обеспечена эффективная выемка сложно залегающих пластов с их дегазацией [31]; разработка таких схем интенсивно ведется в КарГТУ и ей особенно способствует камерная технология [32]. Конструкция обеспечивает поточность

транспортирования многих короткозабойных технологических решений и уменьшает количество пунктов перегрузки в криволинейных выработках, а схема выемки тонких пластов не имеет альтернатив из-за большой высоты ленточного конвейера ф. Joy. Расширяются области использования поворотных конвейеров и в лавах, и при добыче руд с БВР. Созданы условия вовлечения в добы-



**Таблица.** Возможные схемы применения

**Table.** Possible schemes of application

Технологии Techniques		Безопасное использование/Safe use				Применение в возможных технологиях Application in possible technologies	
		Ленточный/Tape		Скребковый Scraper			
		Руды Ores	Пласты Layers	Руды Ores	Пласты Layers	Ленточный Tape	Скребковый Scraper
Камеры с буровзрывными работами Chambers with drilling-and-blasting works		–		+		–	+ Подземные и открыто-подземные Underground and open and underground
Короткие забои Short faces	Тонкие жилы и пласты Ore veins and layers	–		+		–	+ Подземные Underground
	Средней мощности и более Average thickness and above	+	+ ф. Joy (глубина до 200 м) Joy с. (depth is up to 200 m)	+		Подземные, глубина до 200 м Underground, depth is up to 200 m	
Лавы/Face		–	–	+		–	+ Подземные Underground
Криволинейные выработки и штреки с поворотом до 45° с обычной лентой Curvilinear entry with 45° turn, with a routine tape		+ Секции с разнесенными шарнирами (КарГТУ) Sections with the carried hinges (KSTU)		–		Открытые и подземные Open and underground	–

чу сложно залегающих месторождений на рудных и пластовых месторождениях твердых минералов, в т. ч. целиковые и забалансовые участки, запасы которых составляют не менее 50 % от существующих. Эти системы на пластовых месторождениях требуют в 2–3 меньше первоначальных затрат, чем лавные технологии [5], и существенно эффективнее циклично-поточного транспорта, применявшегося ранее.

#### Заключение

Технология комплексного использования недр особенно эффективна при камерных системах выемки. Для их реализации необходима система транспорта с поворотом направления грузового потока на 90° в любой зоне става конвейера. Исследования показали, что для ленточных и скребковых конвейеров в зоне поворота возникают большие поперечные усилия, зависящие от длины транспортирования и коэффициента трения. Они распределяются по бортам конвейера и в основном приложены к ближнему к ЦП борту. Распределение опорного усилия определяется величиной шага установки боковых роликов ленточного или скребкового конвейера. Впервые промышленное использование своей конструкции выполнено ф. «Joy», США, в начале 2000 г. Нами установлено, что особенностями расчета ленты является необходимость её предварительного натяжения с целью ликвидации излишнего волнообразного вспучивания ленты. Исследования контактирования ленты с бортом конвейера на основе сеточного моделирования позволяет рассчитать боковую нагрузку и параметры ленты. НДС ленты таково, что

в первую очередь следует предотвращать возникновение трещин в зоне растяжения. Условия технологических возможностей РК ограничивают применение комбинированной ленты для очистных забоев, применение традиционных возможно в криволинейных выработках (кроме лав) с углом поворота до 45°. В условиях очистных забоев более эффективен скребковый конвейер. Его расчет и изготовление проще, а размеры по вертикали в 1,2–1,3 раза меньше, чем для ленточного конвейера. Исследователями КарГТУ, Гипроуглемаш, КНИУИ создана методика расчета и конструкция скребкового конвейера. В пакете Adams авторами построена имитационная модель и получены основные параметры скребков, опорных усилий и шаг их установки. Секции конвейера поворачиваются друг относительно друга с помощью шарниров, установленных у бортов рештаков, с возможностью их силового размыкания и смыкания. Даны конструктивные принципы конвейера и его применение в базовой короткозабойной технологической схеме разработки. Они защищены евразийским и казахстанским патентами. Прочность конструкции выше, чем у ленточного конвейера, поэтому её можно применить и для разработки руд с буровзрывной отбойкой полезного ископаемого. Технология дегазации и газификации шахт широко разрабатывается в РК, но она особенно эффективна при камерной выемке.

*Исследование выполнено по теме АР05134441 «Разработка, изготовление и испытание новой конструкции поворотного узла конвейера с поворотом грузопотока на угол до 90 градусов в плоскости почвы выработки для систем забойной выемки и криволинейных выработок».*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрейко С.С., Перминов К.М. Разработка технологии добычи калийной руды с применением изгибающегося конвейерного поезда // Известия вузов. Горный журнал. – 2013. – № 3. – С. 4–9.
2. Mining methods and equipment. United States Patent № US 8,770,667 B1. Declared. Aug. 2, 2013, publ. Jul. 8, 2014. URL: <http://www.uspto.gov/> (дата обращения 10.01.2018).
3. Кулешов В.Г. Определение радиуса кривизны изгибающегося ленточного конвейера с поворотным устройством // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – № 5. – С. 224–227.
4. Алотин Л.М., Степанов П.Б. Моделирование и расчет транспортных систем горных предприятий. – Алма-Ата: «Наука» КазССР, 1979. – 214 с.
5. Бейсембаев К.М. Универсализация технологий разработки пластовых месторождений // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 5. – Ч. 1. – С. 126–131.
6. Кожушко Г.Г., Лукашук О.А. Расчет и проектирование ленточных конвейеров. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 232 с.
7. Шманов М.Н., Бейсембаев К.М. Приоритетные направления развития крепей для короткозубойных технологий // Уголь. – 1992. – № 8. – С. 37–39.
8. Фербер Э.С., Фетисов И.И., Шульгин В.А. Исследование одноцепного углового забойного конвейера // Механизация и автоматизация горных работ. – Алма-Ата: Казахстан, 1975. – С. 115–124.
9. Старков Л.И., Земсков А.Н., Кондрашев П.И. Развитие механизированной разработки калийных руд. – Пермь: Изд-во ПГТУ, 2007. – 522 с.
10. FE model for linear-elastic mixed mode loading: estimation of SIFs and crack propagation / A. Boulouar, N. Benseddig, M. Mazari, N. Benamara // Journal of Theoretical and Applied Mechanics. – 2014. – V. 52 (2). – № 7. – P. 373–383.
11. Sadam Houcine Habib, Idir Belaidi. Crack analysis in bimaterial interfaces using t-spline based xiga // Journal of Theoretical and Applied Mechanics. – 2017. – V. 55. – № 1. – P. 55–65.
12. Bhardwaj G., Singh I. Fatigue crack growth analysis of a homogeneous plate in the presence of multiple defects using extended isogeometric // Mechanical Sciences and Engineering. – 2015. – V. 37. – № 4. – P. 1065–1082.
13. Alshoaibi M.A. Finite element modeling of mixed mode crack propagation // International Journal of Soft Computing and Engineering™. – 2015. – V. 5. – № 5. – P. 61–66.
14. Решение контактных задач в Ansys 6.1. 2003. URL: <http://iamdrunk.ru/teach/%D0%A3%D1%87%D0%B5%D0%B1%D0%BD%D0%B8%D0%BA%D0%B8/ANSYS/%D0%A0%D0%B5%D1%88%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B2%D0%BA%D0%BE%D0%BD%D1%82%D0%B0%D0%BA%D1%82%D0%BD%D1%8B%D1%85%20%D0%B7%D0%B0%D0%B4%D0%B0%D1%87%20%D0%B2%20ANSYS%206.1.2003.pdf> (дата обращения 22.11.2017).
15. Контактные задачи в Ansys Workbench. 2014. URL: <http://studblog.tmm-sapr.org/2014/01/ansys-workbench-140.html> (дата обращения 22.11.2017).
16. Поворотный ленточный конвейер. URL: <https://www.youtube.com/watch?v=UjOJmzm10I> (дата обращения 22.11.2017).
17. 3d-моделирование разработки пластовых ископаемых / Г.С. Жетесова, К.М. Бейсембаев, А. Мадиханова, Г.Ж. Жунусбекова, А.Е. Окимбаева // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 6. – С. 144–149.
18. Исследование состояния горного массива при подвигании лавы / К.М. Бейсембаев, Ю.А. Векслер, С.С. Жетесов, Н. Каппасов, К.К. Мендикинов // Известия высших учебных заведений Горный журнал. – 2013. – № 3. – С. 69–76.
19. Dodagoudar G.R., Rao B.N., Sunitha N.V. A mesh free method for beams on elastic foundation // International Journal of Geotechnical Engineering. – 2015. – V. 9. – № 5. – P. 298–306.
20. Конохов А.В. Основы анализа конструкций в ANSYS. – Казань: Изд-во Казанского государственного университета, 2001. – 108 с.
21. Łazuka E., Łazuka M. Application of Ansys in teaching fem on the example of a loaded mars rover chassis // Advances in Science and Technology Research Journal. – 2016. – V. 10. – № 32. – P. 269–274.
22. Нургожин М.Р., Даненова Г. Инженерные задачи в ANSYS. – Караганда: Изд-во КарГТУ, 2006. – С. 221–236.
23. Xiangjun Jiang, Baotong Li. Finite element analysis of a superelastic shape memory alloy considering the effect of plasticity // Journal of Theoretical and Applied Mechanics. – 2017. – V. 55. – № 4. – P. 1355–1368.
24. Поляков К.А. Создание виртуальных моделей в пакете прикладных программ Adams. – Саратов: Изд-во Самарского государственного университета, 2003. – 89 с.
25. Ashok K.J., Partha P.R. Modeling and Simulation of SCORER14 Robot in ADAMS Platform // International Journal of Engineering and Technical Research. – 2014, July. – V. 2. – P. 105–109.
26. Filippone A. Flight Performance of Fixed and Rotary Wing Aircraft. – Great Britain: Elsevier, 2006. – 565 p.
27. Talli A.L., Kotturshettar B.B. Forward Kinematic Analysis, Simulation & Workspace Tracing of Anthropomorphic Robot Manipulator by Using MSC // ADAMS. – 2015. – V. 4. – № 1. – P. 18462–18468.
28. Dragos A., Gheorghe S. The determination of the velocities and of the accelerations of action belonging to the parallel robots with delta 3 d of structure using the software msc. Adams package // Journals, Reviews and Scientific Publications from University of Bacau. – 2013. – V. 3. – № 1. – P. 17–20.
29. Plango Mahalingam, Chandramouli Padmanabhan. Planar multi-body dynamics of a tracked Vehicle using Imaginary Wheel model for tracks // Defence Science Journal. – 2017. – V. 67. – № 4, July. – P. 460–464.
30. Janarthanan B., Padmanabhan C., Sujatha C. Longitudinal dynamics of a tracked vehicle: Simulation and experiment // Journal of Terramechanics. – 2012. – V. 49. – № 2. – P. 63–72.
31. Coal bed methane of Karaganda basin in the gas balance of the Republic of Kazakhstan: Status and prospects / N.A. Drizhd, R.K. Kamarov, D.R. Akhmaturov, N.M. Zamaliyev, I.M. Shmidt-Fedotova // Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – 2017. – № 1. – P. 12–19.
32. К разработке новых машинотехнологических систем и их моделей / К.М. Бейсембаев, С.А. Жакенов, С.С. Жетесов, И.Н. Демищук, М.Н. Шманов, И.Д. Тыр, Н.С. Малыбаев // Уголь. – 2011. – № 4. – С. 69–71.

Поступила 31.03.2018 г.

#### **Информация об авторах**

**Жетесова Г.С.**, доктор технических наук, проректор по стратегическому развитию Карагандинского государственного технического университета.

**Бейсембаев К.М.**, доктор технических наук, доцент кафедры технологического оборудования, машиностроения и стандартизации Карагандинского государственного технического университета.

**Малыбаев Н.С.**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологического оборудования, машиностроения и стандартизации Карагандинского государственного технического университета.

**Юрченко В.В.**, PhD, заведующий кафедрой технологического оборудования, машиностроения и стандартизации Карагандинского государственного технического университета, Казахстан.

**Шманов М.Н.**, кандидат технических наук, доцент кафедры разработки месторождений полезных ископаемых Карагандинского государственного технического университета.

UDC 622.014.2:658.513.011.56:681.3.001.57

## DEVELOPMENT OF THE BASIC TECHNOLOGY OF MINING PRODUCTION WITH 90° CONVEYOR SWING

**Gulnara S. Zhetesova<sup>1</sup>,**  
zhetesova@mail.ru

**Kakim M. Beysembayev<sup>1</sup>,**  
kakim08@mail.ru

**Nurlan S. Malybayev<sup>1</sup>,**  
malybaev@yandex.ru

**Vasily V. Yurchenko<sup>1</sup>,**  
juvv76@mail.ru

**Makhambet N. Shmanov<sup>1</sup>,**  
shmanovm@mail.ru

<sup>1</sup> Karaganda State Technical University,  
56, Mira Boulevard, Karaganda, 1000012, Kazakhstan.

**The relevance** of work is caused by the rise in price of dredging the layers of solid minerals at underground production. Use of more productive and effective technologies is restrained by the lack of cyclic transportation of the extracted minerals. For the first time industrial use of the design is executed by the Joy Company in the USA in the beginning of the 21<sup>st</sup> century. The rotary tape conveyor had big dimensions and was difficult-to-make.

**The aim** of the research is to analyze the models, study the parameters and design a new conveyor; develop the elements of a technique for its calculation, and basic technologies of dredging by short faces taking into account the experience of designing similar technology in Karaganda.

**Object** of the research is the technology of dredging the layers of solid minerals at underground production.

**Methods.** Without sufficient publications and for ensuring patenting of a design, during about 40 years the system analysis of rotary conveyors (up to 90 degrees), technologies of dredging the layers of solid minerals, techniques of their modeling were carried out. The researches were carried out based on a finite element method (Ansys package) and linearization of the equations of dynamics in Adams considering the deformation features of moving elements of a construction and scrapers; the general features of operation of conveyors of both types are revealed.

**Results.** The tests have revealed the protrusion of a tape, great efforts to the lateral faces of sections of the conveyor and their divergence in a turn zone. The latter is characteristic as well for the scrapers conveyor. The technique developed allows determining the key parameters of conveyors, friction coefficient, nonlinear interaction of a tape with lateral faces, allows calculating pressure upon lateral faces and parameters of a tape. Generally such systems are applied to chamber dredging of layers and will allow providing multiple use of a bowels of the earth. It is established that in these conditions the scrapers conveyor is more effective and safe. Its model operation, calculation and manufacture are simpler, and the size is in 1,2–1,3 times less than this of bold conveyors. In the Adams package the model for conveyor turn imitation is constructed and the key parameters of scrapers: step of their installation, effort of contact with sides, are obtained. Sections of the conveyor can turn by means of hinges, one of which is connected to the left-hand side of the conveyor, and another one at this moment is disconnected with the right side. The paper introduces the basic technological scheme of dredging the minerals by a short face with the use of such conveyor. They are protected by the Eurasian and Kazakhstan patents and they will provide the efficient dredging of the minerals lying in the composite conditions and will promote extraction of gas from layers and multiple (complex) use of bowels of the earth; will reduce in 2–3 times the tentative cost of works. The durability of the new device will be higher, than that of the belt conveyor therefore it can be applied to exploration of ores, with use of drilling-and-blasting works. Reliability of the conveyor will be provided even at the critical condition of a face.

### Key words:

Complex use, turn, model, calculation, contact, Ansys, Adams, hard-to-recover reserves.

*The research was carried out on the subject AP05134441 «Development, manufacturing and testing of a new design of the turntable assembly of the conveyor with a turn of the cargo flow at an angle of up to 90 degrees in the plane of the working soil for the chamber cavity and curved mines».*

### REFERENCES

1. Andreyko S.S., Perminov K.M. Developing the technology of extracting potash ore using a bending conveyor train. *HEIs Bull., Mining Journal*, 2013, no. 3, pp. 4–9. In Rus.
2. Myers T.J., Cline M., Diekinson J. *Mining methods and equipment*. United States Patent No. US 8,770,667 B1, 2014. Available at: <http://www.uspto.gov/> (accessed 10 January 2018).
3. Kuleshov V.G. Opredelenie radiusa krivizny izgibayushchegosya len-tochnogo konveyera s povorotnym ustroystvom [Determining the radius of curvature of a bending belt conveyor with a rotary device]. *Mining Information-Analytical Bulletin*, 2006, no. 5, pp. 224–227.
4. Alotin L.M., Stepanov P.B. *Modelirovanie i raschet transportnykh sistem gornykh predpriyatiiy* [Simulation and calculation of transport systems of mining enterprises]. Alma-Ata, Nauka KazSSR Publ., 1979. 214 p.
5. Beysembayev K.M. Universalization of technologies for developing reservoir deposits. *Success of Present Day Natural Science*, 2014, vol. 5, P. 1, pp. 126–131. In Rus.



6. Kozhushko G.G., Lukashuk O.A. *Raschet i projektirovanie lentochnykh konveyerov* [Calculation and design of conveyor belts]. Ekaterinburg, Ural. University Publ., 2016. 232 p.
7. Shmanov M.N., Beysembaev K.M. Prioritetnye napravleniya razvitiya krepey dlya korotkozaboynnykh technology [Priority directions of developing support for short-cut technologies]. *Coal*, 1992, no. 8, pp. 37–39.
8. Ferber E.S., Fetisov I.I., Shulgin V.A. Issledovanie odnotsepnogo uglovogo zaboynogo konveyera [Investigation of one-chain angular face conveyor]. *Mekhanizatsiya i avtomatizatsiya gornyykh rabot* [Mining mechanization and automation]. Alma-Ata, Kazakhstan Publ., 1975. pp. 115–124.
9. Starkov L.I., Zemskov A.N., Kondrashev P.I. *Razvitie mekhanizirovannoy razrabotki kaliynnykh rud* [Development of mechanized development of potash ores]. Perm, PGU Publ. 2007. 522 p.
10. Boulouar A., Benseddiq N., Mazari M., Benamara N. FE model for linear-elastic mixed mode loading: estimation of SIFs and crack propagation. *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2014 vol. 52 (2), no. 7, pp. 373–383.
11. Sadam Houcine Habib, Idir Belaidi. Crack analysis in bimaterial interfaces using t-spline based xiga. *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2017, vol. 55, no. 1, pp. 55–65.
12. Bhardwaj G., Singh I. Fatigue crack growth analysis of a homogeneous plate in the presence of multiple defects using extended isogeometric. *Mechanical Sciences and Engineering*, 2015, vol. 37, no. 4, pp. 1065–1082.
13. Alshoabi M.A. Finite element modeling of mixed mode crack propagation. *International Journal of Soft Computing and Engineering™*, 2015, vol. 5, no. 5, pp. 61–66.
14. *Reshenie kontaknykh zadach v Ansys 6.1. 2003* [Solution of contact tasks in Ansys 6.1.] Available at: <http://iamdrunk.ru/teach/%D0%A3%D1%87%D0%B5%D0%B1%D0%BD%D0%B8%D0%BA%D0%B8/ANSYS/%D0%A0%D0%B5%D1%88%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B%20%D0%BA%D0%BE%D0%BD%D1%82%D0%B0%D0%BA%D1%82%D0%BD%D1%8B%D1%85%20%D0%B7%D0%B0%D0%B4%D0%B0%D1%87%20%D0%B2%20ANSYS%206.1.2003.pdf> (accessed 22 November 2017).
15. *Kontaktnye zadachi v Ansys Workbench. 2014* [Contact tasks in Ansys Workbench. 2014]. Available at: <http://studdblog.tmm-sapr.org/2014/01/ansys-workbench-140.html> (accessed 22 November 2017).
16. *Povorotny lentochny konveyer* [Rotary belt conveyor]. Available at: <https://www.youtube.com/watch?v=UjOJymzm10I> (accessed 22 November 2017).
17. Zhetesova G.S., Beysembaev K.M., Madikhanova A., Zhunusbekova G.Zh., Okimbaeva A.E. 3D modeling of development of reservoir fossils. *Success of Present Day Natural Science*, 2016, no. 6, pp. 144–149. In Rus.
18. Beysembaev K.M., Veksler Yu.A., Zhetessov S.S., Kappasov N., Mendikenov K.K. Studying the state of the rock massif while moving the lava. *HEIs Bull., Mining Journal*, 2013, no. 3, pp. 69–76. In Rus.
19. Dodagoudar G.R., Rao B.N., Sunitha N.V. A mesh free method for beams on elastic foundation. *International Journal of Geotechnical Engineering*, 2015, vol. 9, no. 5, pp. 298–306.
20. Konyukhov A.V. *Osnovy analiza konstruksiy v ANSYS* [Foundamentals of design analysis in ANSYS]. Kazan, Kazan State University Press, 2001. 108 p.
21. Lazuka E., Lazuka M. Application of Ansys in teaching fem on the example of a loaded mars rover chassis. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 2016, vol. 10, no. 32, pp. 269–274.
22. Nurgozhin M.R., Danenova G. *Inzhenernye zadachi v Ansys* [Engineering tasks in Ansys]. Karaganda, KarGTU Publ., 2006. 311 p.
23. Xiangjun Jiang, Baotong Li Finite element analysis of a superelastic shape memory alloy considering the effect of plasticity. *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2017, vol. 55, no. 4, pp. 1355–1368.
24. Polyakov K.A. *Sozdanie virtualnykh modeley v pakete prikladnykh programm Adams* [Making virtual models in the Adams software package]. Saratov, Samara state University Publ., 2003. 89 p.
25. Filippone A. *Flight Performance of Fixed and Rotary Wing Aircraft*. Great Britain, Elsevier, 2006. 565 p.
26. Ashok K.J., Partha P.R. Modeling and Simulation of SCORER14 Robot in ADAMS Platform. *International Journal of Engineering and Technical Research*, 2014, vol. 2, July, pp. 105–109.
27. Talli A.L., Kotturshettar B.B. Forward Kinematic Analysis, Simulation & Workspace Tracing of Anthropomorphic Robot Manipulator by Using MSC. ADAMS, 2015, vol. 4, no. 1, pp. 18462–18468.
28. Dragos A., Gheorghie S. The determination of the velocities and of the accelerations of action belonging to the parallel robots with delta 3 d of structure using the software msc. Adams package. *Journals, Reviews and Scientific Publications from University of Bacau*, 2013, vol. 3, no. 1, pp. 17–20.
29. Ilango Mahalingam, Chandramouli Padmanabhan. Planar multi-body dynamics of a tracked Vehicle using Imaginary Wheel model for tracks. *Defence Science Journal*, 2017, vol. 67, no. 4, July, pp. 460–464.
30. Janarthanan B., Padmanabhan C., Sujatha C. Longitudinal dynamics of a tracked vehicle: Simulation and experiment. *Journal of Terramechanics*, 2012, vol. 49, no. 2, pp. 63–72.
31. Drizhd N.A., Kamarov R.K., Akhmaturov D.R., Zamaliyev N.M., Shmidt-Fedotova I.M. Coal bed methane of Karaganda basin in the gas balance of the Republic of Kazakhstan: Status and prospects. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 2017, no. 1, pp. 12–19.
32. Beysembaev K.M., Zhakenov S.A., Zhetessov S.S., Demishuk I.N., Shmanov M.N., Tir I.D., Malybayev N.S. Towards development of new machine-technology systems and their models. *Coal*, 2011, no. 4, pp. 69–71. In Rus.

Received: 31 March 2018.

#### Information about the authors

**Gulnara S. Zhetesova**, Dr Sc., Vice-rector, Karaganda State Technical University.

**Kakim M. Beysembayev**, Dr Sc., associate professor, Karaganda State Technical University.

**Nurlan S. Malybayev**, Cand. Sc., associate professor, Karaganda State Technical University.

**Vasily V. Yurchenko**, PhD, head of the department, Karaganda State Technical University.

**Makhambet N. Shmanov**, Cand. Sc., associate professor, Karaganda State Technical University.

УДК 550.47

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ МАКРОФИТОВ ТЕРМОКАРСТОВЫХ ОЗЕР ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Манасыпов Ринат Мратович<sup>1,2</sup>,  
rmmanassypov@gmail.com

Покровский Олег Сергеевич<sup>1,2,3</sup>,  
oleg.pokrovski@get.omp.eu

Широкова Людмила Сергеевна<sup>2,3</sup>,  
liudmila.shirokova@get.omp.eu

Кирпотин Сергей Николаевич<sup>1</sup>,  
kirp@mail.tsu.ru

Зиннер Надежда Сергеевна<sup>1</sup>,  
zinner@inbox.ru

<sup>1</sup> Томский государственный университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. Н.П. Лаврова РАН,  
Россия, 163000, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 23.

<sup>3</sup> Национальный центр научных исследований,  
Франция, 31400, г. Тулуза, ул. Эдуарда Билана, 14.

**Актуальность.** Растения-макрофиты являются одним из ключевых звеньев накопления химических элементов в озерных экосистемах, несмотря на это в настоящее время остается практически не изученным вопрос элементного состава макрофитов термокарстовых озер Западной Сибири и аккумуляции ими химических элементов относительно донных отложений и поровой воды.

**Цель:** описание формирования элементного состава видов макрофитов термокарстовых озер севера Западной Сибири и выявление возможности их использования в биомониторинге.

**Объектами** исследования служили растения-макрофиты (*Hippuris vulgaris* L., *Glyceria maxima* (Hartm.) Holmb., *Comarum palustre* L., *Ranunculus spitzbergensis* Hadac, *Carex aquatilis* Wahlenb s. str., *Menyanthes trifoliata* L.), донные отложения, поровые воды донных отложений термокарстовых озер севера Западной Сибири.

**Методы.** Исследование элементного состава образцов проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС, Agilent Technologies, 7500 ce), концентрации анионов в образцах воды определялись методом жидкостной хроматографии (Dionex ICS-2000), определение растворенного органического углерода проводилось методом инфракрасной спектроскопии (TOC-VCSN, Shimadzu), содержание органического углерода донных отложений определялось методом инфракрасной спектроскопии (Horiba Jobin Yvon Ema-320V C/S Analyzer). Статистическая обработка данных проводилась с использованием пакета программ STATISTICA 6.0.

**Результаты.** Коэффициенты биологического накопления химических элементов в макрофитах относительно донных отложений и поровой воды были рассчитаны для четырех ключевых термокарстовых озер. Было показано, что водными растениями термокарстовых озер Западной Сибири активно накапливаются макроэлементы (Na, Mg, Ca), некоторые тяжелые металлы и металлоиды (Ni, Cu, Zn, Co, As, Cd), а также В и Мо. Высокие коэффициенты накопления тяжелых металлов могут говорить о существенной фиторемедиационной функции растений-макрофитов данной территории.

### Ключевые слова:

Термокарстовые озера, Западная Сибирь, макрофиты, донные отложения, поровая вода, макро- и микроэлементы, коэффициент биологического накопления.

### Введение

Растения-макрофиты являются неотъемлемым звеном накопления химических элементов в водных экосистемах и имеют первостепенное значение для мониторинга металлов в водных экосистемах [1]. Использование водных растений (in situ) в оценке качества воды в течение многих лет является принятым для биомониторинга природной среды [2–4]. Неподвижная природа макрофитов делает их особенно эффективным биоиндикатором загрязнения водных экосистем, т. к. они представляют реальные уровни загрязнения, присутствующие на территории произрастания. Концен-

трация металлов в макрофитах обычно пропорциональна их содержанию в осадках [5]. Известно, что корни водных растений поглощают микроэлементы из поровой воды и могут накапливать их в высоких концентрациях [6–8]. Ранее было описано, что если коэффициент биологического накопления  $>1$ , то растение является активным накопителем химического элемента [9, 10].

Исследование макрофитов термокарстовых озер до настоящего времени практически не проводилось. Имеются обрывочные данные об изучении макрофитов термокарстовых озер и озер арктических регионов. Так, ранее было показано [11], что

для термокарстовых озер дельты р. Маккензи автохтонные источники растворенного органического углерода (РОУ) составляют всего 15 %, органическое вещество макрофитов быстро ассимилируется бактериями, внося существенный вклад в микробные пищевые сети. В арктических регионах Канады проведены работы по изучению биомассы макрофитов – высших растений [12–14], и водных мхов [15], произрастающих в термокарстовых озерах.

Целью данной работы явилось описание биогеохимических условий формирования элементного состава видов макрофитов (*Hippuris vulgaris* L., *Glyceria maxima* (Hartm.) Holmb., *Comarum palustre* L., *Ranunculus spitzbergensis* Hadac, *Carex aquatilis* Wahlenb s. str., *Menyanthes trifoliata* L.) термокарстовых озер севера Западной Сибири и выявление их потенциального использования в биомониторинге. Для этого были выполнены следующие работы: 1) определение химического состава донных отложений, поровой воды и травы макрофитов термокарстовых озер, 2) расчет коэффициентов биологического накопления химических элементов макрофитами.

#### Объекты и методы исследования

Район исследований находится в пределах тундры и лесотундры северной части Западной Сибири, в пределах сплошной и прерывистой зон распространения многолетнемерзлых пород (рис. 1). Данный район характеризуется повсеместным распространением преимущественно малых озер с площадью водного зеркала менее 1 км<sup>2</sup>, их суммарная площадь для озер лесотундры и лесоболотной зоны составляет 44000 км<sup>2</sup> [16, 17]. Изученные нами водные объекты представляют собой тер-

мокарстовые озера с берегами, сложенными торфяной толщей, донные отложения озер представлены торфяным детритом, а также деградировавшей при затоплении торфяной почвой [18]. Наиболее крупные термокарстовые озера, возникающие в торфяниках, имеют размеры до 1 км и более [19] при глубине 0,5–1,5 м.

Из-за активной добычи углеводородов поверхностные и подземные воды данного региона могут быть загрязнены вследствие разработки нефтяных месторождений. Тем не менее, все изученные нами озера находятся вне поля добычи нефти.

#### Методики полевых и лабораторных исследований

Отбор образцов озерной и поровой воды, донных отложений и макрофитов

Образцы воды были собраны с поверхности (от 0,3 до 0,5 м) озер в предварительно вымытые в чистой комнате полипропиленовые флаконы (250 мл). Затем пробу фильтровали на месте (или в течение 4 часов) после отбора через одноразовый фильтр MILLEX Filter units (0,45 мкм) с использованием стерильного пластикового шприца и виниловых перчаток. Первые 20–50 мл фильтрата не использовали для анализа.

Водные растения отбирались с использованием виниловых перчаток, после отбора макрофиты тщательно промывались озерной водой и помещались в осмотические пакеты фирмы Osmofilm для высушивания до воздушно-сухого состояния и избегания различного рода загрязнений.

Донные отложения были отобраны с глубины 45–50 см, затем делились на две половины и герметично упаковывались. Глубины колонок донных отложений совпадают с мощностями корне-

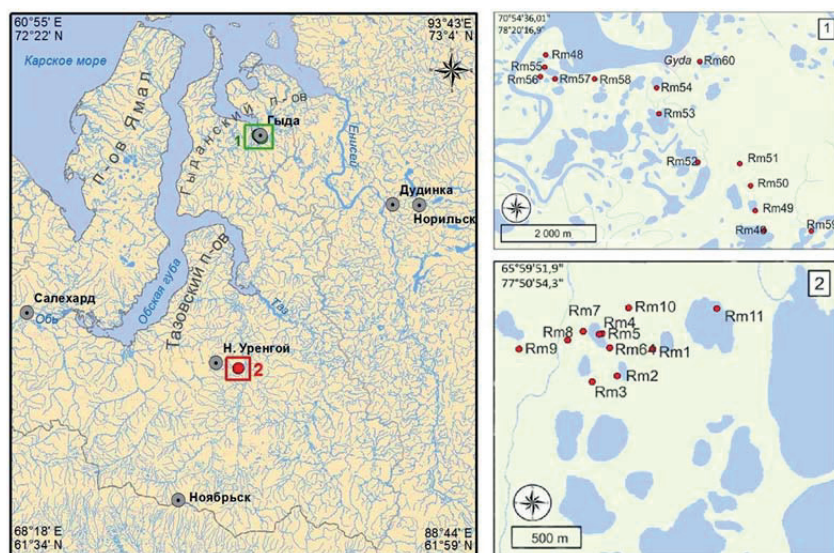


Рис. 1. Карта-схема района исследований: 1 – район окр. п. Гыда (Гыданский п-ов), тундровая зона, зона сплошного распространения многолетнемерзлых пород; 2 – районы окр. п. Пангоды, лесотундровая зона, зона прерывистого распространения многолетнемерзлых пород

Fig. 1. Map-scheme of the area of research: 1 – Gyda area (Gydansky Peninsula), tundra zone, zone of continuous permafrost; 2 – Pangody areas, forest-tundra zone, zone of discontinuous permafrost



вых систем отобранных нами видов макрофитов. Первые 20–30 см донных отложений являются наиболее репрезентативными, т. к. в них сосредоточена основная корневая система растений-макрофитов [20], а также верхние слои отложений представляют собой потенциально сконцентрированный запас химических элементов, которые могут быть мобилизованы макрофитами [21].

Вторую половину колонки донных отложений использовали для отжима поровых вод.

Образцы донных отложений высушивались до воздушно-сухого состояния в чистом помещении при комнатной температуре и хранились до анализа в чистых полиэтиленовых пакетах.

Сразу же после отжима поровых вод в них измеряли pH на иономере «Анион 4151». Поровые воды до химического анализа хранили в закрытых пробирках в холодильнике.

Лабораторные исследования полученных образцов

Отфильтрованные образцы озерной и поровой воды делились на две части каждая: одна подкислялась бидистиллированной азотной кислотой до pH=2 для анализа катионов, а другую часть не подкисляли для анализа PO<sub>4</sub> и анионов. До анализа образцы хранились в холодильнике.

Концентрации PO<sub>4</sub>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и катионов были измерены с использованием стандартных методов, которые практикуются для бореальных, богатых органикой, слабоминерализованных образцов воды [22, 23]. Концентрации химических элементов были измерены с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на квадрупольном ICP-MS (Agilent Technologies, 7500 ce) с использованием внутреннего стандарта In+Re с точностью ±5 %. Международные геостандарты SLRS-4 и SLRS-5 (Стандарт речной воды для определения микроэлементов, сертифицирован Национальным исследовательским советом Канады) были использованы для проверки каждого анализа. Сходимость результатов с сертифицированным международным стандартом SLRS-4 составляла 10–15 % для 40 элементов, кроме В и Р (≤30 %).

Неподкисленные образцы были использованы для следующих видов анализа: 1) определение содержания PO<sub>4</sub> методом полного сжигание при 800 °С на платиновом катализаторе с дальнейшим определением CO<sub>2</sub> методом инфракрасной спектроскопии (TOC-VCSN, Shimadzu). Погрешность 5 %, предел обнаружения 0,1 мг/л; 2) определение хлоридов и сульфатов проводилось методом жидкостной хроматографии высокого разрешения в интервале 0,05–10 мг/л (Dionex ICS-2000). Погрешность 2 %, предел обнаружения 0,02 мг/л.

Подготовку проб донных отложений и макрофитов к анализу проводили методом кислотного разложения смесью азотной, плавиковой и хлорной кислот, в стаканах из фторопласта. Перед разложением высушенные пробы растирались в ага-

товой ступке в чистом помещении. Ступки промывались спиртом и дистиллированной водой после каждого образца. Непосредственно перед анализом образцы сушились в течение 24-х часов в сушильном шкафу при температуре 50 °С.

Элементный состав проб определяли на квадрупольном ICP-MS (Agilent Technologies, 7500 ce) с добавлением внутреннего стандарта In+Re. Предел обнаружения 1 нгр/л–1 мг/л в анализируемом растворе. Погрешность 0,1 нгр/л.

Содержание органического углерода (C<sub>орг</sub>) в образцах донных отложений определяли методом сжигания в индуктивной печи с одновременным обнаружением CO/CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> методом инфракрасной спектрометрии на анализаторе серы и углерода (Horiba Jobin Yvon Emla-320V C/S Analyzer). Точность метода определялась сертифицированными стандартными образцами С и S (HOR-007, JSS242–11, HC16024). Точность измерения в пределах 2 % от аттестованных стандартов.

Статистическая обработка данных и построение диаграмм проводились с использованием пакета программ STATISTICA 6.0 и MS Excel 2016.

Описание исследованных водных растений (макрофитов)

В ходе проведения исследований было изучено шесть видов макрофитов.

*Hippuris vulgaris* L. – пресноводный мезотрофный гидрофит [24]. Произрастает в реках, мелких водоемах, ручьях, на песчаных и илистых отмелях, в зарастающих озерах, старицах, заболоченных поймах рек и на болотах [25].

*Glyceria maxima* (Hartm.) Holmb. – пресноводный мезотрофный гидрогифит [24], произрастает в Сибири по берегам водоемов [25]. Используется в качестве биомонитора [26, 27].

*Comarum palustre* L. – пресноводный олиго-мезотрофный гидрогифит [24]. В Сибири произрастает на болотах, болотистых лугах, заболоченных лесах, тундрах, по берегам рек и озер [25]. Является лекарственным растением [28, 29].

*Ranunculus spitzbergensis* Hadac – произрастает в арктических районах Сибири в болотистой тундре, топких местах, на берегах озер и стариц [25].

*Carex aquatilis* Wahlenb s. str. – пресноводный олиго-мезотрофный гидрогифит [24]. Произрастает по берегам водоемов, нередко в воде [25]. Активно используется для целей фиторемедиации [30, 31], а также в мониторинге промышленного загрязнения [32].

*Menyanthes trifoliata* L. – пресноводный олиготрофный гидрогифит [24], встречается на болотах, по сырым берегам [25]. *M. trifoliata* наиболее активно участвует в биогеохимических процессах озерно-болотных экосистем данной территории. При разложении ветоши и корней *M. trifoliata* в течение года теряется до 97 % макроэлементов [33]. Является ценным лекарственным растением [34–36].



## Результаты

Химический состав макрофитов севера Западной Сибири

Для сравнения элементного состава изученных нами растений были использованы литературные данные по содержанию химических элементов в макрофитах фоновых озер севера Западной Сибири и в образцах багульника болотного (*Ledum palustre* L.), как доминанта растительного покрова территории плоскобугристых болот и тундр севера Западной Сибири [37, 38]. Также использованы литературные данные по элементному составу изученных видов растений, произрастающих на территориях, расположенных в немерзлотной зоне. Усредненное содержание химических элементов в изученных растениях представлено на рис. 2.

Как показано на рис. 2, наибольшими концентрациями для всех макрофитов представлены макроэлементы (К, Са, Mg) и некоторые тяжелые металлы, наименьшими – редкоземельные элементы, а также трех- и четырехвалентные элементы-гидролизаты, малоподвижные в пресных водах и биологически недоступные растениям.

Максимальное по сравнению с другими видами содержание Na и Fe обнаружено в *H. vulgaris* (21141±3790 мг/кг и 12978±4341 мг/кг, соответственно), описанное нами содержание Fe в пять раз больше, чем указанное для территории Армении (2651 мг/кг, [39]), что объясняется высокими содержаниями железа в почвах и поверхностных водах территории исследований и практически в 10 раз больше, чем описанное ранее для макрофитов севера Западной Сибири (960 мг/кг, [37]), что может быть объяснено образованием вторичных минералов железа на поверхности изученных растений, а также оттаиванием сезонно-талого слоя до минерального горизонта в тундровой зоне. Минимальное содержание данных элементов обнаружено в *Carex aquatilis* (Na: 235,5 и Fe: 399,7 мг/кг), что в два раза выше, чем описано для территории США (Fe: 195 мг/кг, [32]).

Наибольшим содержанием Mg и Са характеризуется *Comarum palustre* (5704 и 6513 мг/кг, соответственно), что в пять раз больше, чем для *G. maxima* (1344±588,6 и 788,9±461,7 мг/кг, соответственно), и в два раза больше, чем описано для *Comarum palustre* территории Красноярского края (Mg: 2410±10 и Са: 3850±20 мг/кг, [28]). Калий, активно участвующий в синтезе углеводов и большинстве ферментативных процессов, наибольшее содержание имеет в *H. vulgaris* (26936±9570 мг/кг), что в четыре раза меньше, чем в *M. trifoliata* (8765±9620 мг/кг, важно отметить, что имеется единичное высокое значение 25731 мг/кг).

Алюминий активно накапливается *G. maxima* до значения 2142 мг/кг, что практически в сто раз больше, чем содержание алюминия в *Carex aquatilis* (22,7 мг/кг). Среди тяжелых металлов наименьшие концентрации во всех изученных видах макрофитов имеет сурьма (0,032±0,021 мг/кг, *G. maxima*) (рис. 3).

Для *R. spitzbergensis* также характерно высокое содержание Na и В (10211±5717 мг/кг и 17,2±5,98 мг/кг, соответственно), что может быть объяснено их произрастанием вблизи Карского моря.

Важно отметить минимальную концентрацию урана в *Carex aquatilis* по сравнению с другими видами макрофитов (0,001 мг/кг).

Также ранее было описано [40], что имеются некоторые особенности накопления химических элементов в *M. trifoliata*, произрастающей в термокарстовых озерах разных стадий развития. В *M. trifoliata*, произрастающей на литорали термокарстового озера, содержатся высокие концентрации таких элементов, как: К, Sb, Pb и Ва. *M. trifoliata*, произрастающая в старом хасырее, наиболее богата такими макроэлементами, как Mg и Са, и микроэлементами Mn, Co, Rb, Sr, Cs.

Особенностью всех изученных нами видов макрофитов является высокое содержание железа (рис. 3), что закономерно объясняется высоким фоновым содержанием данного элемента в почвах и поверхностных водах данного региона [41, 42].

Максимальное по сравнению с другими видами содержание Mn обнаружено в *R. spitzbergensis* и *Comarum palustre* (1339±480 мг/кг и 1224 мг/кг, соответственно). Важно отметить, что данные значения в разы отличаются от макрофитов (160 мг/кг, [37]) и растений доминантов болот и тундр севера (519 мг/кг, [38]) данного региона. Минимальное содержание Mn характерно для *G. maxima* (202±177 мг/кг), что в два раза меньше, чем описано для данного вида растения территории Польши (553 мг/кг, [26]).

Максимальное содержание Со обнаружено в *H. vulgaris* (6,3±1,1 мг/кг), что согласуется с описанными концентрациями для территории Армении (7,6 мг/кг, [39]), по-видимому, данная особенность в накоплении Со данным видом растения объясняется видоспецифичностью и не зависит от территории произрастания.

Ni и Cu показывают максимальное содержание в *Comarum palustre* (11,3 и 9,5 мг/кг, соответственно), что на порядок больше, чем для территории Красноярского края и Западного Забайкалья (Ni: 0,65 мг/кг, [28]; Ni: 0,7 и Cu: 1,5 мг/кг, [36], соответственно), и может объясняться возможным загрязнением районов Крайнего Севера, а также увеличением концентрации данных элементов с юга на север в подстилающем субстрате [41, 43].

Максимальная концентрация Zn обнаружена в *Carex aquatilis* (75,5 мг/кг), что больше, чем для территории Канады (16 мг/кг, [31]), и меньше, чем для территории США (120 мг/кг, [32]). Минимальная концентрация Zn характерна для *G. maxima* (22,1±5,7 мг/кг), что соотносится с ранее описанными концентрациями в макрофитах и доминантных болотных растениях Западной Сибири (21 мг/кг, [37, 38]), но в два раза больше, чем описано для *G. maxima*, произрастающего на территории Польши (10,3 мг/кг, [26]). Вероятно, данные значения обусловлены повышенными фоновыми

концентрациями данного элемента на территории исследований [44].

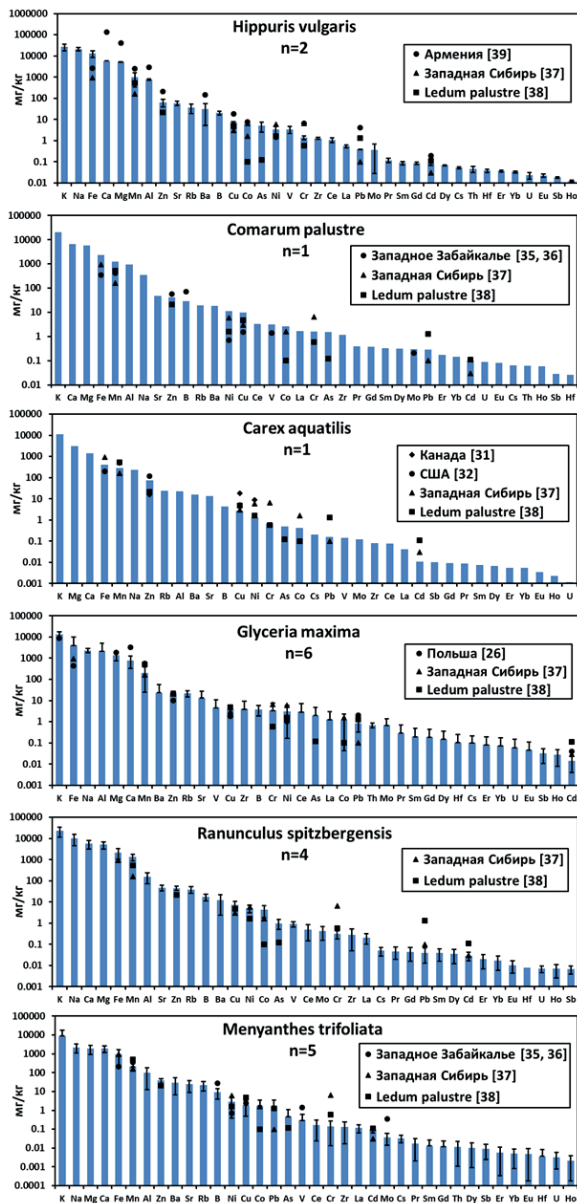


Рис. 2. Концентрации химических элементов в изученных видах макрофитов,  $n$  – количество образцов растений, на диаграммах показано стандартное отклонение ( $\pm SD$ )

Fig. 2. Concentrations of chemical elements in macrophytes,  $n$  is the number of plant samples; the diagram shows the standard deviation ( $\pm SD$ )

Максимальное содержание As обнаружено в *H. vulgaris* ( $4,9 \pm 2,4$  мг/кг), единичное максимальное значение – в *G. maxima* (7,7 мг/кг), минимальные концентрации характерны для *M. trifoliata* и *Carex aquatilis* (0,471 и 0,49 мг/кг, соответственно). Данные значения концентрации As значительно выше, чем описано для *Ledum palustre* – основного растения доминанта болот Западной Сибири (0,12 мг/кг, [38]), по-видимому, это объясняет-

ся более высокими индикаторными свойствами макрофитов [2].

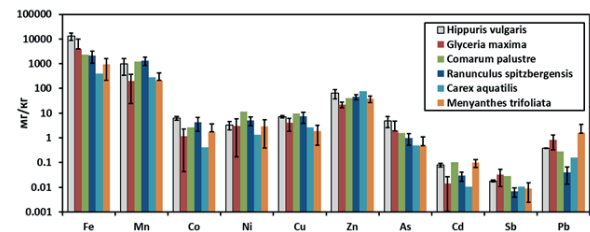


Рис. 3. Концентрации тяжелых металлов и металлоидов в изученных видах макрофитов, на диаграмме показано стандартное отклонение ( $\pm SD$ )

Fig. 3. Concentrations of heavy metals and metalloids in macrophytes, the diagram shows the standard deviation ( $\pm SD$ )

Cd максимально содержится в *Comarum palustre* (0,102 мг/кг), имеется единичное высокое содержание Cd в траве *M. trifoliata* (0,148 мг/кг), что соотносится с данными, полученными для немерзлотной зоны Западной Сибири ( $0,1 \pm 0,03$  мг/кг, [45]). Минимальное значение характерно для *Carex aquatilis* (0,011 мг/кг). При этом важно отметить, что минимальное обнаруженное нами содержание Cd соотносится с описанным ранее уровнем для макрофитов данной территории (0,03 мг/кг, [37]), а максимальные концентрации сопоставимы со средними значениями растений-доминантов тундр и бугристых болот (0,11 мг/кг, [38]).

Sb активно накапливается в *G. maxima* ( $0,032 \pm 0,021$  мг/кг), данный макрофит является индикаторным видом для сурьмы. Минимальные значения концентрации Sb характерны для *R. spitzbergensis* ( $0,007 \pm 0,003$  мг/кг).

Максимальная концентрация Pb в *M. trifoliata* ( $1,56 \pm 1,98$  мг/кг, максимальное содержание 5,0 мг/кг), что на порядок больше, чем указывалось для немерзлотной зоны Западной Сибири ( $0,22 \pm 0,07$  мг/кг, [45]). Единичное высокое содержание Pb отмечается в *G. maxima* (1,618 мг/кг), что соотносится с описанным содержанием для территории Польши (2,04 мг/кг, [26]).

Минимальными концентрациями в растениях всех экосистем характеризуются редкоземельные элементы (РЗЭ), малоподвижные в пресных водах и биологически недоступные растениям, а также трех- и четырехвалентные гидролизаты. Представляется интересным уменьшение общей концентрации редкоземельных элементов в ряду: *Comarum palustre* > *G. maxima* > *H. vulgaris* > *R. spitzbergensis* > *M. trifoliata* > *Carex aquatilis*, что, вероятно, объясняется видоспецифичностью макрофитов.

Высокое содержание Mn и Pb и низкое содержание Cr в изученных нами растениях согласуются с ранее опубликованными материалами других авторов [38, 46]). Также высокое содержание Mn, Fe и Pb отмечено для торфа верховых болот севера Западной Сибири [46] и для кустистых лишайников данной территории [47, 48].

Для расчета коэффициентов биологического накопления, определения элементного состава донных отложений и поровых вод были изучены четыре наиболее характерные озерные экосистемы севера Западной Сибири, три термокарстовых озера тундровой зоны в окрестностях п. Гыда (RM55, RM57, RM58) и одно термокарстовое озеро (RM64) в лесотундровой зоне (окрестности п. Пангоды).

#### Донные отложения

В донных отложениях термокарстовых озер севера Западной Сибири нами рассмотрено содержание  $C_{орг}$ , тяжелых металлов и металлоидов (Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Pb), которые являются одними из основных компонентов атмосферных выбросов, а также концентрации Fe и Mn, играющих важную роль в процессах сорбции тяжелых металлов в донных отложениях [49].

Полученные концентрации  $C_{орг}$  термокарстового озера лесотундровой зоны согласуются с полученными ранее данными для данной территории (3,6–31 %, [18]), озер района г. Салехард (3,4–7,0 %, [50]) и озер дельты р. Енисей (Таймырский полуостров) (4–12 %, [51]).

Содержание  $C_{орг}$  в донных отложениях термокарстовых озер Гыданского полуострова в целом согласуется с концентрацией  $C_{орг}$  в донных отложениях Гыданской губы (0,4–1,4 %, [52]), юго-западной части Карского моря (0,13–2,1 %, [53]) и Обской губы (0,04–1,9 %, [54]).

Средняя концентрация Fe в донных отложениях изученного нами термокарстового озера лесотундровой зоны в два раза меньше, чем указывалось ранее для термокарстовых озер данной территории [18], но соотносится со значениями концентрации для торфяных почв Западной Сибири [46],

донных отложений водосбора р. Большая Хета [55] и донных отложений Нижней Оби [56] (табл. 1).

Полученная средняя концентрация Mn соотносится с данными, полученными для термокарстовых озер данной территории [18] и для торфяных почв Западной Сибири [46], что свидетельствует о незначительном изменении концентраций Mn в донных отложениях термокарстовых озер в сравнении с почвами данного региона. Ранее было показано, что химический состав донных отложений малых континентальных озер данной территории унаследует состав почв и пород их водосборных площадей [57].

Динамика содержания Fe в донных отложениях озер тундровой зоны Западной Сибири в целом совпадает с динамикой содержания в них  $C_{орг}$  и характеризуется высокими коэффициентами корреляции. Так, для озера RM57 ( $R_{s_{Fe-C_{орг}}}=0,89$ ; Fe: 18841±5851 мг/кг); для озера RM58 ( $R_{s_{Fe-C_{орг}}}=0,81$ ; Fe: 7156±2479 мг/кг); для озера RM55 ( $R_{s_{Fe-C_{орг}}}=0,93$ ; Fe: 16655±4896 мг/кг).

Содержанием Mn характеризуется схожей динамикой: для озера RM57 ( $R_{s_{Mn-C_{орг}}}=0,90$ ; Mn: 396±68,3 мг/кг); для озера RM55 ( $R_{s_{Mn-POC}}=0,85$ ; Mn: 318,6±91 мг/кг); для озера RM58 корреляция Mn и POC составляет 0,20, но важно отметить, что для первых 10 см «органической части»  $R_{s_{Mn-POC}}=0,81$  (Mn: 128,5±27,2 мг/кг).

Из табл. 1 видно, что концентрации тяжелых металлов и металлоидов находятся в определенной зависимости. Максимальные значения концентрации элементов характерны для RM57, RM55; минимальные значения – для RM64, RM58. По-видимому, это связано с типом питания озер.

Полученные высокие показатели корреляции концентраций химических элементов в донных от-

**Табл. 1.** Концентрации  $C_{орг}$ , тяжелых металлов и металлоидов (мг/кг) в донных отложениях изученных озер, в таблице показано стандартное отклонение ( $\pm SD$ ); «–» – отсутствие данных

**Table 1.** Concentrations of  $C_{орг}$ , heavy metals and metalloids (mg/kg) in sediments of the studied lakes, the table shows the standard deviation ( $\pm SD$ ); «–» – no data

Озеро Lake	Органический углерод ( $C_{орг}$ ), % Organic carbon, %	Fe	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Pb
RM64	22,4±15,8	5230±2497	146,5±99	2,4±1,1	5,4±3,8	4,8±3,1	10,7±4,2	1,1±0,3	0,09±0,04	0,19±0,05	5,6±1,4
RM57	5,1±3,3	18841±5851	396±68,3	8,2±1,8	18,6±5,5	14±4,5	35,6±10	3,3±0,6	0,14±0,03	0,3±0,03	8,2±0,03
RM58	7,7±2,2	7156±2479	128,5±27,2	2,8±0,8	6,2±2,3	3±1,1	13,8±5,3	2,1±0,8	0,06±0,02	0,16±0,03	5,9±1,1
RM55	1,07±0,46	16655±4896	318,6±91	8±1,7	16,3±3,7	9,1±2,6	28,6±5,6	3,4±0,4	0,12±0,02	0,3±0,03	8,4±0,4
Термокарстовое озеро [18] Thermokarst lake [18]	27,3±4,1	11984±1232	148,5±16,5	5,9±0,14	14,8±0,76	8,4±1,4	24,8±4,6	3,9±0,7	0,15±0,06	0,17±0,1	7,2±1,04
Торфяные почвы севера Западной Сибири [41, 46] Peat soils of the northern part of Western Siberia [41, 46]	–	5800	184	4,2	6,8	4,9	17,8	0,52	0,04	0,21	4,8
Донные отложения рек [55, 66] Sediments of rivers [55, 66]	–	8124	470	6	10	26,5	44,5	3,8	0,11	–	10,5
Донные отложение Нижней Оби [56] Sediments of the Lower Ob [56]	–	3800	800	–	40	20	50	–	–	–	10



ложениях показывают, что их содержание регулируется содержанием  $C_{орг}$  и типоморфных для данной территории элементов (Fe и Mn). Это связано с тем, что многие из изученных нами химических элементов способны образовывать металлоорганические соединения. Кроме того, отобранные донные отложения характеризуются высокой обводненностью и мелкодисперсностью, что может обуславливать их высокую сорбционную ёмкость.

#### Поровые воды

Поровые воды исследованных колонок донных отложений имеют кислую среду (табл. 2), характерную для озерных вод данного региона [58], pH варьирует от 3,53 до 5,01, что сопоставимо с более южными районами [59]. Во всех четырех изученных озерах в поровых водах донных отложений прослеживается снижение pH минимум на единицу по отношению к озерной воде, что может объясняться процессами сульфатредукции [18].

Для поровых вод отмечается закономерное увеличение электропроводности относительно озерных вод изученных озер, а также активное накопление хлоридов, сульфатов и РОУ. Особо активно накапливаются хлориды в озерах прибрежной зоны RM57 и RM55, что, вероятно, связано с влиянием морских аэрозолей. Данные озера (RM57 и RM55) также характеризуются максимальными значениями электропроводности. Элементный состав озерных вод исследованных озер опубликован ранее [60].

В поровой воде озера RM58 активно накапливаются сульфаты (5,6 мг/л), что существенно выше, чем в остальных изученных озерах, это может быть объяснено возможным влиянием подземных вод, а также возможным выветриванием пирита, содержащегося в окружающем озеро торфе [18].

#### Обсуждение

Соотношение концентрации химических элементов в макрофитах, произрастающих в разных природных зонах

Нами проведен анализ соотношения концентраций химических элементов в макрофитах, произрастающих в различных природных зонах и имеющих различное влияние окружающих условий. При этом мы усредняли значения концентраций химических элементов для всех видов растений, чтобы выявить общие закономерности в независимости от видовой специфичности. Нами сравнивались макрофиты, отобранные на Гыданском полуострове, окрестности п. Гыда (зона южной тундры, прибрежные территории) и окрестностей пос. Пангоды (зона лесотундры, континентальная часть). Полученные данные представлены на рис. 4.

Из рисунка видно, что общие концентрации химических элементов в макрофитах, произрастающих в тундровой зоне, значительно выше, чем в лесотундровой. Это может быть обусловлено двумя факторами: 1) близостью Карского моря, влиянием морских аэрозолей, 2) различием субстратов, уменьшением мощности торфяной залежи с юга на север Западной Сибири. Минеральный горизонт в тундровой зоне залегает ближе к поверхности и сезонно-талому слою, в силу чего большее количество элементов может поглощаться корнями растений. В озерах континентальной части Западной Сибири происходит активное, по сравнению с тундровой зоной, накопление макрофитами Ba, Cd и Pb, что объясняется выщелачиванием данных химических элементов из торфяной толщи в процессе береговой абразии, а также присутствием данных элементов в биодоступной форме. Высокое содержание свинца в торфяной толще ранее было описано в [61, 62]. Отмечалось, что накопление Cd и Pb *M. trifoliata* не зависит от трофности водоема,

**Таблица 2.** Физико-химические показатели озерных и поровых вод изученных озер

**Table 2.** Physicochemical parameters of lake and pore waters of the studied lakes

Озеро Lake	Координаты Coordinates	Площадь озера, м <sup>2</sup> Surface lake area, m <sup>2</sup>	Образец Samples	pH	Электропровод- ность, мкСм/см Conductivity, μS/cm	Растворенный органический углерод Dissolved organic carbon		
						мг/л (mg/L)		
RM64	6°52'22,3"/74°58'13,8"	113354	Озерная вода Lake waters	5,24	22,6	12,4	0,14	0,15
			Поровая вода Pore waters	3,53	33,3	46,7	1,66	1,27
RM57	70°53'16,3"/78°22'41,8"	196250	Озерная вода Lake waters	6,5	115	4,35	1,9	0,07
			Поровая вода Pore waters	4,72	124,5	20,3	23,3	1,86
RM58	70°53'16,1"/78°25'0,6"	13266,5	Озерная вода Lake waters	6,48	43,5	7,54	0,6	0,17
			Поровая вода Pore waters	5,01	59,2	34,2	2,8	5,6
RM55	70°53'29,9"/78°22'14"	31400	Озерная вода Lake waters	6,19	43,5	3,2	1,64	0,16
			Поровая вода Pore waters	4,68	222,1	14,4	53,6	0,66



а обусловлено содержанием данных элементов в среде [45]. Концентрации кальция, калия, магния, марганца и меди, играющих важную роль в протекании физиологических процессов, в растениях лесотундровой зоны значительно ниже, что объясняется высоким содержанием в них свинца, который ингибирует потребление данных элементов растениями [63].

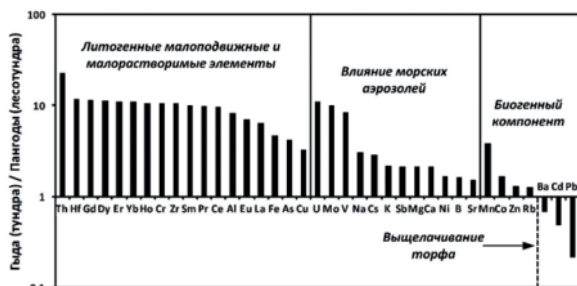


Рис. 4. Соотношение усредненных концентраций химических элементов в макрофитах окр. п. Гыда и п. Пангоды

Fig. 4. Ratio of average concentrations of chemical elements in macrophytes of the Gyda and Pangody areas

Видовые особенности концентрационной функции макрофитов по отношению к тяжелым металлам

Разные виды растений обладают различной селективной способностью к накоплению тяжелых металлов как наиболее опасных компонентов атмосферных выбросов и индикаторов антропогенной нагрузки на территорию.

Для характеристики видовых особенностей концентрационной функции макрофитов целесообразно использовать относительное содержание химических элементов в растениях. Для этого нами был рассчитан Коэффициент специфического относительного накопления (КСОН) [64]. КСОН показывает способность растения давать информацию о содержании химических элементов в среде и вычисляется как отношение содержания элемента в растении к среднему содержанию этого элемента во всех других растениях, растущих на одной территории и в одинаковых условиях. В табл. 3 приведены значения КСОН для шести изученных видов макрофитов по отношению концентраций в них тяжелых металлов (жирным шрифтом выделены значения КСОН > 2, указывающие на индикаторную функцию макрофитов).

Как видно из табл. 3, самым подходящим фитоиндикатором для Fe, Co, As является *H. vulgaris*. Для Sb – *G. maxima*. *Comarum palustre* может являться фитоиндикатором для Ni, Cu и Cd. Повышенное по сравнению с другими видами макрофитов содержание марганца характерно для *Comarum palustre* и *R. spitzbergensis*. Свинец и кадмий наиболее активно накапливаются в *M. trifoliata*.

Важно отметить, что индикаторную функцию по отношению к концентрации редкоземельных элементов может выполнять *Comarum palustre*. Значение КСОН данного растения для РЗЭ варьи-

руют от 3,5 до 5,72, что в среднем в четыре раза превышает показатели КСОН для других видов исследованных растений.

Таблица 3. Коэффициент специфического относительного накопления тяжелых металлов и металлоидов в макрофитах

Table 3. Coefficient of specific relative accumulation of heavy metals and metalloids in macrophytes

Макрофиты Macrophytes	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sb	Pb	Cd
<i>Hippuris vulgaris</i>	1,50	<b>6,58</b>	<b>3,08</b>	0,71	1,41	1,44	<b>4,53</b>	1,04	0,67	1,57
<i>Glyceria maxima</i>	0,25	1,06	0,38	0,64	0,71	0,42	1,16	<b>2,23</b>	1,70	0,22
<i>Comarum palustre</i>	<b>2,03</b>	0,58	0,94	<b>3,59</b>	<b>2,06</b>	0,83	0,88	1,85	0,48	<b>2,20</b>
<i>Ranunculus spitzbergensis</i>	<b>2,32</b>	0,52	1,75	1,16	1,45	0,94	0,52	0,34	0,06	0,48
<i>Carex aquatilis</i>	0,35	0,09	0,13	0,26	0,45	1,80	0,25	0,55	0,26	0,17
<i>Menyanthes trifoliata</i>	0,26	0,21	0,59	0,60	0,31	0,77	0,24	0,47	<b>4,61</b>	<b>2,08</b>

Коэффициенты накопления химических элементов в макрофитах термокарстовых озер Западной Сибири

В ходе работы были посчитаны коэффициенты биологического накопления химических элементов в макрофитах четырех ключевых изученных озер относительно донных отложений ( $BF_s$ ) и поровых вод ( $BF_{pw}$ ), данный подход является общепринятым [3, 65, 66 и др.].

Коэффициенты биологического накопления рассчитывались как отношение концентрации химического элемента в растении к его концентрации в среде. Для удобства восприятия масштаба значений  $BF_{pw}$  был умножен на 10000. Коэффициенты биологического накопления химических элементов в макрофитах схожи во всех изученных озерах и характеризуются общей динамикой ( $R_s=0,9\pm 0,02$ ;  $p<0,05$ ).

Как видно из табл. 4, все виды макрофитов активно накапливают макроэлементы, необходимые в процессе онтогенеза (K/Rb, Na, Mg, Ca), при этом ранее утверждалось о пассивном накоплении Na и Ca растениями ( $BF<1$ ) [67], однако в нашем исследовании *R. spitzbergensis* и *H. vulgaris* активно накапливают натрий относительно донных отложений ( $BF_s=1,28$  и  $3,25$ , соответственно). Неактивное потребление Na в силу его физиологической роли было описано ранее [68], при этом в данном исследовании наблюдается активное накопление Na, это может объясняться тем, что в тундровой зоне Na находится в больших количествах в растворенной форме (морское влияние). Высокое накопление Rb наравне с K объясняется их физиологической схожестью, т. к. Rb может отчасти замещать позиции калия в соединениях, хотя высокие его концентрации довольно токсичны для растений [69].

Наиболее активно в *M. trifoliata* ( $BF_s=5,55$ ) и *H. vulgaris* ( $BF_s=6,62$ ) накапливается Zn, что может быть объяснено его повышенными концентрациями во всех изученных донных отложениях. Ра-

**Таблица 4.** Химические элементы, активно накапливающиеся в изученных макрофитах, ( $BF > 1$ )

**Table 4.** Chemical elements actively accumulated in the studied macrophytes, ( $BF > 1$ )

Макрофиты Macrophytes	BF	Макроэлементы+Rb Macronutrients+Rb				Тяжелые металлы и металлоиды Heavy metals and metalloids								
<i>M. trifoliata</i>	BF <sub>s</sub>	K 3,24	Mg 3,08	Rb 1,95	Ca 1,86	Zn 5,55	Mn 3,74	Co 2,15	Cd 1,75	As 1,49	Ni 1,39	B 2,05		
	BF <sub>pw</sub>	K 4,45	Rb 2,48											
<i>R. spitzbergensis</i>	BF <sub>s</sub>	K 2,38	Rb 1,29	Na 1,28	Ca 1,13	Mn 3,76	Mo 1,74	Zn 1,54				B1		
	BF <sub>pw</sub>	Rb 13,7	K 5,46			Mn 21,2	Cs 1,79	Fe 1,13						
<i>H. vulgaris</i>	BF <sub>s</sub>	Na 3,25	Mg 3,17	Ca 3,11	K 2,92	Rb 1,66	Zn 6,62	Mn 4,61	Cu 2,53	Fe 2,51	Co 2,17	As 1,75	Cd 1,33	B 6,56
	BF <sub>pw</sub>	K 2,73	Rb 2,64	Ca 1,15			Mn 2,68	Sr 1,33	Zn 1,19					
<i>G. maxima</i>	BF <sub>s</sub>						Mo 2,32							
	BF <sub>pw</sub>	Rb 1,11					Pb 8,16	Fe 1,3						

нее было описано, что потребление цинка растениями увеличивается, если повышается его концентрация в окружающих средах [69].

Высокое накопление Mn характерно для *M. trifoliata*, *R. spitzbergensis* и *H. vulgaris*. Дополнительным фактором повышенной концентрации Mn в макрофитах может являться повышенный pH озерных вод и более интенсивное протекание фотосинтеза, приводящее к окислению  $Mn^{2+}$  до  $Mn^{4+}$  на поверхности клеток [40]. Локальное повышение pH на поверхности макрофитов термокарстовых озер было недавно продемонстрировано измерениями in-situ с высоким разрешением [70].

Ранее было описано, что в растениях, растущих на кислых почвах, содержание молибдена ниже, чем в растениях, произрастающих на нейтральных почвах [67]. В нашей работе активное накопление Mo в *R. spitzbergensis* и *G. maxima*, произрастающих в слабокислой среде термокарстовых озер тундровой зоны, может быть объяснено влиянием морских аэрозолей.

*M. trifoliata* и *H. vulgaris* характеризуются накоплением токсичных тяжелых металлов, таких как Co, Cd, As, Ni, относительно донных отложений, что может указывать на их фиторемедиационную функцию в отношении данных элементов.

Увеличение накопления бора относительно донных отложений может быть объяснено его подвижностью в поровой воде и присутствием в растворенной форме.

Накопление РЗЭ макрофитами относительно донных отложений не зависит от зоны их произрастания и описывается рядом убывания *H. vulgaris* > *M. trifoliata* > *R. spitzbergensis* > *G. maxima*, данная тенденция характерна для всех РЗЭ.

Из вышеописанного следует, что всеми изученными видами макрофитов активнее по сравнению с донными отложениями ( $BF_s > BF_{pw}$ , при  $BF > 1$ ) накапливаются следующие химические элементы: B, Na, Mg, Ca, Ni, Cu, Zn, Mo.

Накопление химических элементов макрофитами относительно поровых вод характеризуется единичными высокими показателями коэффициента.

Активное накопление свинца *G. maxima* относительно поровой воды ( $BF_{pw} = 8,16$ ), который обладает высокой биоаккумуляционной активностью в водной среде [71], может говорить о его специфичности по отношению к данному элементу.

Для *M. trifoliata* характерно более активное накопление K и Rb относительно поровых вод донных отложений ( $BF_{pw} = 4,45$  и  $2,48$ , соответственно). *R. spitzbergensis* очень активно накапливает из поровой воды: K, Mn, Fe, Cs (значения  $BF_{pw}$  более чем в 2–7 раз выше  $BF_s$ ) и менее активно Rb. Особенностью данного вида может являться очень активное накопление марганца относительно поровой воды ( $BF_{pw} = 21,16$ ). *G. maxima* очень активно накапливает свинец относительно поровой воды ( $BF_{pw} = 8,16$ ), а также железо.

Важно отметить, что только рубидий активно накапливается во всех макрофитах относительно поровой воды.

#### Выводы

Макрофитами термокарстовых озер севера Западной Сибири активно накапливаются относительно донных отложений макроэлементы (Na, Mg, Ca), некоторые тяжелые металлы и металлоиды (Ni, Cu, Zn, Co, As, Cd), а также B и Mo. Высокие BF тяжелых металлов могут говорить о существенной фиторемедиационной функции растений-макрофитов данной территории. Накопление остальных химических элементов относительно поровых вод и осадков является индивидуальным для каждого вида и может говорить о видоспецифичности данных растений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-77-10067).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prasad M.N.V., Greger M., Aravind P. Biogeochemical cycling of trace elements by aquatic and wetland plants: relevance to phytoremediation // *Traces elements in the environment: biogeochemistry, biotechnology and bioremediation* / Eds. M.N.V. Prasad, Sajvan K.S., Naidu R. – Boca Raton, London, New York: CRC Taylor & Francis (Taylor & Francis Group, LLC), 2006. – P. 451–482.
2. Rai P.K. Heavy Metal Phytoremediation from Aquatic Ecosystems with Special Reference to Macrophytes // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2009. – V. 39. – № 9. – P. 697–753.
3. Bonanno G., Borg J.A., Di Martino V. Levels of heavy metals in wetland and marine vascular plants and their biomonitoring potential: A comparative assessment // *Science of the Total Environment*. – 2017. – V. 576. – P. 796–806.
4. Bonanno G., Vymazal J. Compartmentalization of potentially hazardous elements in macrophytes: Insights into capacity and efficiency of accumulation // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2017. – V. 181. – P. 22–30.
5. Bonanno G. Trace element accumulation and distribution in the organs of *Phragmites australis* (common reed) and biomonitoring applications // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2011. – V. 74. – № 4. – P. 1057–1064.
6. Assessment of macro and microelement accumulation capability of two aquatic plants / D. Baldantoni, A. Alfani, P. Di Tommasi, G. Bartoli, A.V. De Santo // *Environmental Pollution*. – 2004. – V. 130. – P. 149–156.
7. Kumar J.I.N., Soni H., Kumar R.N. Biomonitoring of selected freshwater macrophytes to assess lake heavy metal contamination: a case study of Nal Sarovar Bird Sanctuary, Gujarat, India // *Journal of Limnology*. – 2006. – V. 65. – P. 9–16.
8. Heavy metal pollution induced due to coal mining effluent on surrounding aquatic ecosystem and its management through naturally occurring aquatic macrophytes / V.K. Mishra, A.R. Upadhyaya, S.K. Pandey, B.D. Tripathi // *Bioresource Technology*. – 2008. – V. 99. – P. 930–936.
9. Seasonal courses of nutrients and heavy metals in water, sediment and above and below-ground *Typha domingensis* biomass in Lake Burullus (Egypt): Perspectives for phytoremediation / E.M. Eid, K.H. Shaltout, M.A. El-Sheikh, T. Asaeda // *Flora*. – 2012. – V. 207. – № 11. – P. 783–794.
10. Bioaccumulation of zinc, lead, copper, and cadmium from contaminated sediments by native plant species and *Acrida cinerea* in South China / C. Zhang, N. Song, G.-M. Zeng, M. Jiang, J.-C. Zhang, X.-J. Hu, A.-W. Chen, J.-M. Zhen // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2014. – V. 186. – P. 1735–1745.
11. Multiple tracers demonstrate distinct sources of dissolved organic matter to lakes of the Mackenzie Delta, western Canadian Arctic / S.E. Tank, L.F.W. Lesack, J.A.L. Gareis, C.L. Osburn, R.H. Hesslein // *Limnology and Oceanography*. – 2011. – V. 56. – № 4. – P. 1297–1309.
12. Squires M.M., Lesack L.F.W., Huebert D. The influence of water transparency on the distribution and abundance of macrophytes among lakes of the Mackenzie Delta, Western Canadian Arctic // *Freshwater Biology*. – 2002. – V. 47. – P. 2123–2135.
13. Squires M.M., Lesack L.F.W. The relation between sediment nutrient content and macrophyte biomass and community structure along a water transparency gradient among lakes of the Mackenzie Delta // *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. – 2003. – V. 60. – P. 333–343.
14. Mesquita P.S., Wrona F.J., Prowse T.D. Effects of retrogressive permafrost thaw slumping on sediment chemistry and submerged macrophytes in Arctic tundra lakes // *Freshwater Biology*. – 2010. – V. 55. – P. 2347–2358.
15. Slow growth and decomposition of mosses in Arctic lakes / K. Sand-Jensen, T. Riis, S. Markager, W.F. Vincent // *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. – 1999. – V. 56. – P. 388–393.
16. Kravtsova V.I., Bystrova A.G. Changes in thermokarst lake size in different regions of Russia for the last 30 years // *Earth's Cryosphere*. – 2009. – V. 13. – № 2. – P. 16–26.
17. Size Distribution, Surface Coverage, Water, Carbon, and Metal Storage of Thermokarst Lakes in the Permafrost Zone of the Western Siberia Lowland / Y.M. Polishchuk, A.N. Bogdanov, V.Y. Polishchuk, R.M. Manasyppov, L.S. Shirokova, S.N. Kirpotin, O.S. Pokrovsky // *Water*. – 2017. – V. 9. – Article 228.
18. Organic matter mineralization and trace element post-depositional redistribution in Western Siberia thermokarst lake sediments / S. Audry, O.S. Pokrovsky, L.S. Shirokova, S.N. Kirpotin, B. Dupré // *Biogeosciences*. – 2011. – V. 8. – P. 3341–3358.
19. Савченко Н.В. Природа озер Западно-Сибирской субарктики // *География и природные ресурсы*. – 1992. – № 1. – С. 85–92.
20. Polechońska L., Klink A. Accumulation and distribution of macroelements in the organs of *Phalaris arundinacea* L.: Implication for phytoremediation // *Journal of Environmental Science and Health. P. A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. – 2014. – V. 49. – № 12. – P. 1385–1391.
21. Jackson L.J., Kalf J., Rasmussen J.B. Sediment pH and redox potential affect the bioavailability of Al, Cu, Fe, Mn, and Zn to rooted aquatic macrophytes // *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. – 1993. – V. 50. – P. 143–148.
22. Size fractionation of trace elements in a seasonally stratified boreal lake: control of organic matter and iron colloids / O.S. Pokrovsky, L.S. Shirokova, S.A. Zabelina, T.Y. Vorobeva, O.Yu. Moreva, S.I. Klimov, A. Chupakov, N.V. Shorina, N.M. Kokryatskaya, S. Audry, J. Viers, C. Zouten, R. Freydisier // *Aquatic Geochemistry*. – 2012. – V. 18. – P. 115–139.
23. Trace elements in organic- and iron-rich surficial fluids of the boreal zone: Assessing colloidal forms via dialysis and ultrafiltration / E.V. Vasuykova, O.S. Pokrovsky, J. Viers, P. Oliva, B. Dupré, F. Martin, F. Candaudap // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2010. – V. 74. – № 2. – P. 449–468.
24. Свириденко Б.Ф., Мамотнов Ю.С., Свириденко Т.В. Использование гидромакрофитов в комплексной оценке экологического состояния водных объектов Западно-Сибирской равнины. – Омск: Амфора, 2011. – 231 с.
25. Конспект флоры Сибири: Сосудистые растения / сост. Л.И. Малышев, Г.А. Пешкова, К.С. Байков и др. – Новосибирск: Наука, 2005. – 362 с.
26. Macro- and microelement distribution in organs of *Glyceria maxima* and biomonitoring applications / A. Kling, A. Stankiewicz, M. Wislocka, L. Polechońska // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2014. – V. 186. – P. 4057–4065.
27. Trace metal concentrations and their transfer from sediment to leaves of four common aquatic macrophytes / R. Lojko, L. Polechońska, A. Klink, P. Kosiba // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2015. – V. 22. – № 19. – P. 15123–15131.
28. Golubev S.V., Efremov A.A. A Study of the Mineral Composition and the Composition of Volatiles of Marsh Cinquefoil // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. – 2013. – V. 39. – № 7. – P. 728–732.
29. Kashchenko N.I., Chirikova N.K., Olennikov D.N. Agrimoniin, an active ellagitannin from *Comarum palustre* herb with anti- $\alpha$ -glucosidase and antidiabetic potential in streptozotocin-induced diabetic rats // *Molecules*. – 2017. – V. 22. – № 1. – Article 73.
30. Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater / S. Khan, I. Ahmad, M.T. Shah, S. Rehman, A. Khaliq // *Journal of Environmental Management*. – 2009. – V. 90. – P. 3451–3457.
31. Sidenko N.V., Khozhina E.I., Sherriff B.L. The cycling of Ni, Zn, Cu in the system «mine tailing-ground water-plants»: a case study // *Applied Geochemistry*. – 2007. – V. 22. – P. 30–52.



32. Arp C.D., Cooper D.J., Stednick J.D. The effects of acid rock drainage on *Carex aquatilis* leaf litter decomposition in rocky mountain fens // *Wetlands*. – 1999. – V. 19. – № 3. – P. 665–674.
33. Паршина Е.К. Деструкция растительного вещества в болотных экосистемах таежной и лесотундровой зон Западной Сибири: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Томск, 2009. – 24 с.
34. Konieczynski P., Wesolowski M. Total phosphorus and its extractable form in plant drugs. Interrelation with selected micro- and macroelements // *Food Chemistry*. – 2007. – V. 103. – P. 210–216.
35. Kashin V.K. Vitaly Important Microelements in Transbaikalian Herbs // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2009. – V. 17. – P. 371–381.
36. Kashin V.K. Conditionally Essential Microelements in the Medicinal Herbs of Transbaikalia // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2011. – V. 19. – P. 237–244.
37. Leonova G.A., Anoshin G.N., Bychinskii V.A. Document Anthropogenic chemical transformation of aquatic ecosystems: Biogeochemical problems // *Geochemistry International*. – 2005. – V. 43. – № 2. – P. 153–167.
38. Московченко Д.В., Моисеева И.Н., Хозяинова Н.В. Элементный состав растений Уренгойских тундр // *Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения*. – 2012. – № 12. – С. 130–136.
39. Vardanyan L.G., Ingole B.S. Studies on heavy metal accumulation in aquatic macrophytes from Sevan (Armenia) and Carambolim (India) lake systems // *Environment International*. – 2006. – V. 32. – P. 208–218.
40. Features of the elemental composition of plants of northern West Siberian palsas / R.M. Manasyrov, O.S. Pokrovsky, S.N. Kirpotin, N.S. Zinner // *International Journal of Environmental Studies*. – 2014. – V. 71. – № 5. – P. 678–684.
41. Elemental composition of peat profiles in western Siberia: Effect of the micro-landscape, latitude position and permafrost coverage / V.A. Stepanova, O.S. Pokrovsky, J. Viers, N.P. Mironycheva-Tokareva, N.P. Kosykh, E.K. Vishnyakova // *Applied Geochemistry*. – 2015. – V. 53. – P. 53–70.
42. Permafrost coverage, watershed area and season control of dissolved carbon and major elements in western Siberian rivers / O.S. Pokrovsky, R.M. Manasyrov, S. Loiko, L.S. Shirokova, I.A. Krivtsov, B.G. Pokrovsky, L.G. Kolesnichenko, S.G. Kopysov, V.A. Zemtsov, S.P. Kulizhsky, S.N. Vorobiev, S.N. Kirpotin // *Biogeosciences*. – 2015. – V. 12. – № 21. – P. 6301–6320.
43. Dissolved organic carbon and major and trace elements in peat porewater of sporadic, discontinuous, and continuous permafrost zones of western Siberia / T.V. Raudina, S.V. Loiko, A.G. Lim, I.V. Krickov, L.S. Shirokova, G.I. Istigechev, D.M. Kuzmina, S.P. Kulizhsky, S.N. Vorobyev, O.S. Pokrovsky // *Biogeosciences*. – 2017. – V. 14. – № 14. – P. 3561–3584.
44. Seasonal dynamics of organic carbon and metals in thermokarst lakes from the discontinuous permafrost zone of western Siberia / R.M. Manasyrov, S.N. Vorobyev, S.V. Loiko, I.V. Kritzkov, L.S. Shirokova, V.P. Shevchenko, S.N. Kirpotin, S.P. Kulizhsky, L.G. Kolesnichenko, V.A. Zemtsov, V.V. Sinkin, O.S. Pokrovsky // *Biogeosciences*. – 2015. – V. 12. – P. 3009–3028.
45. Исследование исходного сырья на содержание тяжелых металлов / Н.С. Субботина, С.Е. Дмитрук, Л.Г. Бабешина, Н.В. Келус, Л.А. Никифоров, Г.Н. Носкова, М.И. Тартынова // *Вестник НГУ. Серия: Биология, клиническая медицина*. – 2010. – Т. 8. – № 3. – С. 92–97.
46. Московченко В.Д. Биогеохимические особенности верховых болот Западной Сибири // *География и природные ресурсы*. – 2006. – Т. 1. – С. 63–70.
47. Московченко Д.В., Валеева Э.И. Содержание тяжелых металлов в лишайниковом покрове на севере Западной Сибири // *Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения*. – 2011. – № 11. – С. 162–172.
48. Strakhovenko V.D., Shcherbov B.L., Khozhina E.I. Distribution of radionuclides and trace elements in the lichen cover of west siberian regions // *Geologiya i Geofizika*. – 2005. – V. 46. – № 2. – P. 206–216.
49. Chemical composition of bottom sedimentary deposits in lakes in the zone impacted by atmospheric emissions from the Severonickel Plant / V.A. Dauvalter, M.V. Dauvalter, N.A. Kashulin, S.S. Sandimirov // *Geochemistry International*. – 2010. – V. 48. – № 11. – P. 1148–1153.
50. A depositional history of particulate organic carbon in a floodplain lake from the lower Ob' River, Siberia / A.F. Dickens, J. Baldock, T.C. Kenna, T.I. Eglinton // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – V. 75. – P. 4796–4815.
51. A reconstruction of the thawing of the permafrost during the last 170 years on the Taimyr Peninsula (East Siberia, Russia) / A.P. Fedotov, M.A. Phedorin, I.V. Enushchenko, K.E. Vershinin, M.S. Melgunov, T.V. Khodzher // *Global and Planetary Change*. – 2012. – V. 98–99. – P. 139–152.
52. Organic components in bottom sediments from the lower Yenisei, the Gyda Bay, and the Kara Sea shelf / L.Z. Granina, E.L. Goldberg, V.S. Panov, N.N. Sushenzeva, Yu.V. Sryvkina, T.V. Khodzher // *Earth's Cryosphere*. – 2011. – V. 15. – № 4. – P. 87–90.
53. Belyaev N.A., Peresypkin V.I., Ponyaev M.S. The organic carbon in the water, the particulate matter, and the upper layer of the bottom sediments of the west Kara Sea // *Oceanology*. – 2010. – V. 50. – № 5. – P. 706–715.
54. Organic matter in the bottom sediments of the Ob Bay: Distribution, nature, and sources / V.I. Petrova, G.I. Batova, A.V. Kursheva, I.V. Litvinenko, D.A. Konovalov // *Geochemistry International*. – 2010. – V. 48. – № 2. – P. 140–151.
55. Savichev O.G., Kolesnichenko L.G., Saifulina E.V. The ecogeochemical state of water bodies in the Taz-Yenisei interfluvium // *Geography and Natural Resources*. – 2011. – V. 32. – № 4. – P. 333–336.
56. Уварова В.И. Гидрохимическая характеристика водотоков Нижней Оби // *Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения*. – 2011. – Вып. 3. – С. 132–142.
57. The regularities of distribution of radionuclides and rare-earth elements in bottom sediments of Siberian lakes / V.D. Strakhovenko, B.L. Shcherbov, I.N. Malikova, Y. Vosel' // *Russian Geology and Geophysics*. – 2010. – V. 51. – P. 1167–1178.
58. Abrupt permafrost collapse enhances organic carbon, CO<sub>2</sub>, nutrient and metal release into surface waters / S.V. Loiko, O.S. Pokrovsky, T.V. Raudina, A. Lim, L.G. Kolesnichenko, L.S. Shirokova, S.N. Vorobyev, S.N. Kirpotin // *Chemical Geology*. – 2017. – V. 471. – № 5. – P. 153–165.
59. Relationships between vegetation succession, pore water chemistry and CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> production in a transitional mire of Western Siberia (Tyumen Oblast) / T.-M. Wertebach, K.-H. Knorr, M. Lordieck, N. Tretiakov, C. Blodau, N. Hölzel, T. Kleinebecker // *Wetlands*. – 2016. – V. 36. – P. 863–874.
60. Thermokarst lake waters across the permafrost zones of western Siberia / R.M. Manasyrov, O.S. Pokrovsky, S.N. Kirpotin, L.S. Shirokova // *The Cryosphere*. – 2014. – V. 8. – № 4. – P. 1177–1193.
61. Shotyk W. The chronology of anthropogenic, atmospheric Pb deposition recorded by peat cores in three minerogenic peat deposits from Switzerland // *Science of the Total Environment*. – 2002. – V. 292. – P. 19–31.
62. Veretennikova E.E. Lead in the natural peat cores of ridge-hollow complex in the taiga zone of West Siberia // *Ecological Engineering*. – 2015. – V. 80. – P. 100–107.
63. Веретенников А.В. Физиология растений с основами биохимии. – Воронеж: ВГУ, 1987. – 256 с.
64. Kabata-Pendias A., Krakowiak A. Useful phytoindicator (Dandelion) for trace metal pollution // 5<sup>th</sup> International conference proce-



- edings: Transport, fate and effects of silver in the environment. – Hamilton, Ontario, Canada, 1998. – P. 145–149.
65. Long-term (two annual cycles) phytoremediation of heavy metal-contaminated estuarine sediments by *Phragmites australis* / D. Cicero-Fernández, M. Peña-Fernández, J.A. Expósito-Camargo, B. Antizar-Ladislao // *New Biotechnology*. – 2017. – V. 38. – P. 56–64.
66. Spatial patterns of heavy metal accumulation in sediments and macrophytes of Bellandur wetland, Bangalore / T.V. Ramachandra, P.B. Sudarshan, M.K. Mahesh, S. Vinay // *Journal of Environmental Management*. – 2018. – V. 206. – P. 1204–1210.
67. Barker A.V., Pilbeam D.J. *Handbook of Plant Nutrition*. – Boca Raton; London; New York: Taylor & Francis Group, 2007. – 613 p.
68. Vymazal J., Svehla J. Removal of alkali metals and their sequestration in plants in constructed wetlands treating municipal sewage // *Hydrobiologia*. – 2012. – V. 692. – № 1. – P. 131–143.
69. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
70. pH gradients in the diffuse boundary layer of subarctic macrophytes / I.E. Hendriks, C.M. Duarte, N. Marbà, D. Krause-Jensen // *Polar Biology*. – 2017. – V. 40. – № 12. – P. 2343–2348.
71. Kabata-Pendias A. Soil–plant transfer of trace elements – an environmental issue // *Geoderma*. – 2004. – V. 122. – P. 143–149.

Поступила 01.03.2018 г.

#### Информация об авторах

**Манасыпов Р.М.**, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории биогеохимических и дистанционных методов мониторинга окружающей среды Биологического института Томского государственного университета; старший научный сотрудник лаборатории пресноводных и морских экосистем Федерального исследовательского центра комплексного изучения Арктики им. Н.П. Лаверова РАН.

**Покровский О.С.**, кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией биогеохимических и дистанционных методов мониторинга окружающей среды Биологического института Томского государственного университета; ведущий научный сотрудник лаборатории пресноводных и морских экосистем Федерального исследовательского центра комплексного изучения Арктики им. Н.П. Лаверова РАН; ведущий научный сотрудник Национального центра научных исследований.

**Широкова Л.С.**, кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории пресноводных и морских экосистем Федерального исследовательского центра комплексного изучения Арктики им. Н.П. Лаверова РАН; старший научный сотрудник Национального центра научных исследований.

**Кирпотин С.Н.**, доктор биологических наук, заместитель заведующего лабораторией биогеохимических и дистанционных методов мониторинга окружающей среды Биологического института Томского государственного университета.

**Зиннер Н.С.**, кандидат биологических наук, доцент кафедры сельскохозяйственной биологии Томского государственного университета.

UDC 550.47

## ELEMENTAL COMPOSITION OF MACROPHYTES OF THERMOKARST LAKES IN WESTERN SIBERIA

Rinat M. Manasypov<sup>1,2</sup>,  
rmmanassypov@gmail.com

Oleg S. Pokrovsky<sup>1,2,3</sup>,  
oleg.pokrovski@get.omp.eu

Lyuidmila S. Shirokova<sup>2,3</sup>,  
liudmila.shirokova@get.omp.eu

Sergey N. Kirpotin<sup>1</sup>,  
kirp@mail.tsu.ru

Nadezhda S. Zinner<sup>1</sup>,  
Tzinner@inbox.ru

<sup>1</sup> Tomsk State University,  
36, Lenin Avenue, Tomsk, 634004, Russia.

<sup>2</sup> Federal Center for Integrated Arctic research,  
23, Severnaya Dvina embankment, Arkhangelsk, 163000, Russia.

<sup>3</sup> GET UMR 5563 CNRS University of Toulouse,  
14, Edouard Belin Avenue, Toulouse, 31400, France.

**Relevance.** *Macrophytes are one of the key participants in accumulation of chemical elements in lake ecosystems, but despite this, the issue of elemental composition of macrophytes of thermokarst lakes in Western Siberia and accumulation of chemical elements relative to the sediments and pore water remains practically unexplored.*

**The aim** of the research is to describe the formation of elemental composition of macrophyte species of thermokarst lakes in the north of Western Siberia and to identify the possibility of their use in biomonitoring.

**The objects** of research were macrophyte plants (*Hippuris vulgaris* L., *Glyceria maxima* (Hartm.) Holmb., *Comarum palustre* L., *Ranunculus spitzbergensis* Hadac, *Carex aquatilis* Wahlenb s. Str., *Menyanthes trifoliata* L.), sediments and pore waters of thermokarst lakes of the north of Western Siberia.

**Methods.** *The elemental composition of the samples was studied by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS, Agilent Technologies, 7500 se), the concentration of anions in water samples was determined by liquid chromatography (Dionex ICS-2000), the dissolved organic carbon was defined by infrared spectroscopy TOC-VCSN, Shimadzu), the organic carbon content of the sediments was determined by infrared spectrometry (Horiba Jobin Yvon Emia-320V C/S Analyzer). Statistical processing of data was carried out using the STATISTICA 6.0 software package.*

**Results.** *The coefficients of biological accumulation of chemical elements in macrophytes relative to sediments and pore water were calculated for four key thermokarst lakes. It has been shown that macronutrients (Na, Mg, Ca), some heavy metals and metalloids (Ni, Cu, Zn, Co, As, Cd), as well as B and Mo are actively accumulated in water plants of thermokarst lakes of Western Siberia. High coefficients of accumulation of heavy metals indicate a significant phytoremediation function of macrophytes in a given territory.*

### Key words:

*Thermokarst lakes, Western Siberia, macrophytes, sediments, pore water, trace elements, bioaccumulation factor.*

*The research was supported by the RSF (RNF) (grant no. 17-77-10067).*

### REFERENCES

1. Prasad M.N.V., Greger M., Aravind P. Biogeochemical cycling of trace elements by aquatic and wetland plants: relevance to phytoremediation. *Traces elements in the environment: biogeochemistry, biotechnology and bioremediation*. Eds. M.N.V. Prasad, Sajvan K.S., Naidu R. Boca Raton, London, New York, CRC Taylor & Francis (Taylor & Francis Group, LLC), 2006. pp. 451–482.
2. Rai P.K. Heavy Metal Phytoremediation from Aquatic Ecosystems with Special Reference to Macrophytes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2009, vol. 39, no. 9, pp. 697–753.
3. Bonanno G., Borg J.A., Di Martino V. Levels of heavy metals in wetland and marine vascular plants and their biomonitoring potential: A comparative assessment. *Science of the Total Environment*, 2017, vol. 576, pp. 796–806.
4. Bonanno G., Vymazal J. Compartmentalization of potentially hazardous elements in macrophytes: Insights into capacity and efficiency of accumulation. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, vol. 181, pp. 22–30.
5. Bonanno G. Trace element accumulation and distribution in the organs of *Phragmites australis* (common reed) and biomonitoring applications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011, vol. 74, no. 4, pp. 1057–1064.
6. Baldantoni D., Alfani A., Di Tommasi P., Bartoli G., De Santo A.V. Assessment of macro and microelement accumulation capability of two aquatic plants. *Environmental Pollution*, 2004, vol. 130, pp. 149–156.
7. Kumar J.I.N., Soni H., Kumar R.N. Biomonitoring of selected freshwater macrophytes to assess lake heavy metal contamination.

- tion: a case study of Nal Sarovar Bird Sanctuary, Gujarat, India. *Journal of Limnology*, 2006, vol. 65, pp. 9–16.
8. Mishra V.K., Upadhyaya A.R., Pandey S.K., Tripathi B.D. Heavy metal pollution induced due to coal mining effluent on surrounding aquatic ecosystem and its management through naturally occurring aquatic macrophytes. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, pp. 930–936.
  9. Eid E.M., Shaltout K.H., El-Sheikh M.A., Asaeda T. Seasonal courses of nutrients and heavy metals in water, sediment and above and below-ground *Typha domingensis* biomass in Lake Burulus (Egypt): Perspectives for phytoremediation. *Flora*, 2012, vol. 207, no. 11, pp. 783–794.
  10. Zhang C., Song N., Zeng G.-M., Jiang M., Zhang J.-C., Hu X.-J., Chen A.-W., Zhen J.-M. Bioaccumulation of zinc, lead, copper, and cadmium from contaminated sediments by native plant species and *Acrida cinerea* in South China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, vol. 186, pp. 1735–1745.
  11. Tank S.E., Lesack L.F.W., Gareis J.A.L., Osburn C.L., Hesselein R.H. Multiple tracers demonstrate distinct sources of dissolved organic matter to lakes of the Mackenzie Delta, western Canadian Arctic. *Limnology and Oceanography*, 2011, vol. 56, no. 4, pp. 1297–1309.
  12. Squires M.M., Lesack L.F.W., Huebert D. The influence of water transparency on the distribution and abundance of macrophytes among lakes of the Mackenzie Delta, Western Canadian Arctic. *Freshwater Biology*, 2002, vol. 47, pp. 2123–2135.
  13. Squires M.M., Lesack L.F.W. The relation between sediment nutrient content and macrophyte biomass and community structure along a water transparency gradient among lakes of the Mackenzie Delta. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2003, vol. 60, pp. 333–343.
  14. Mesquita P.S., Wrona F.J., Prowse T.D. Effects of retrogressive permafrost thaw slumping on sediment chemistry and submerged macrophytes in Arctic tundra lakes. *Freshwater Biology*, 2010, vol. 55, pp. 2347–2358.
  15. Sand-Jensen K., Riis T., Markager S., Vincent W.F. Slow growth and decomposition of mosses in Arctic lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1999, vol. 56, pp. 388–393.
  16. Kravtsova V.I., Bystrova A.G. Changes in thermokarst lake size in different regions of Russia for the last 30 years. *Earth's Cryosphere*, 2009, vol. 13, no. 2, pp. 16–26.
  17. Polishchuk Y.M., Bogdanov A.N., Polishchuk V.Y., Manasypov R.M., Shirokova L.S., Kirpotin S.N., Pokrovsky O.S. Size Distribution, Surface Coverage, Water, Carbon, and Metal Storage of Thermokarst Lakes in the Permafrost Zone of the Western Siberia Lowland. *Water*, 2017, vol. 9, article no. 228.
  18. Audry S., Pokrovsky O.S., Shirokova L.S., Kirpotin S.N., Dupré B. Organic matter mineralization and trace element post-depositional redistribution in Western Siberia thermokarst lake sediments. *Biogeosciences*, 2011, vol. 8, pp. 3341–3358.
  19. Savchenko N.V. Nature of lakes in subarctic of West Siberia. *Geography and Natural Resources*, 1992, vol. 1, pp. 85–92. In Rus.
  20. Polechońska L., Klink A. Accumulation and distribution of macroelements in the organs of *Phalaris arundinacea* L.: Implication for phytoremediation. *Journal of Environmental Science and Health. P.A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2014, vol. 49, no. 12, pp. 1385–1391.
  21. Jackson L.J., Kalff J., Rasmussen J.B. Sediment pH and redox potential affect the bioavailability of Al, Cu, Fe, Mn, and Zn to rooted aquatic macrophytes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1993, vol. 50, pp. 143–148.
  22. Pokrovsky O.S., Shirokova L.S., Zabelina S.A., Vorobieva T.Y., Moreva O.Yu., Klimov S.I., Chupakov A., Shorina N.V., Kokryatskaya N.M., Audry S., Viers J., Zouten C., Freydier R. Size fractionation of trace elements in a seasonally stratified boreal lake: control of organic matter and iron colloids. *Aquatic Geochemistry*, 2012, vol. 18, pp. 115–139.
  23. Vasyukova E.V., Pokrovsky O.S., Viers J., Oliva P., Dupré B., Martin F., Candaudap F. Trace elements in organic- and iron-rich surficial fluids of the boreal zone: Assessing colloidal forms via dialysis and ultrafiltration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, vol. 74, no. 2, pp. 449–468.
  24. Sviridenko B.F., Mamotnov Yu.S., Sviridenko T.S. *Ispolzovanie gidromakrofitov v kompleksnoy otsenke ekologicheskogo sostoyaniya vodnykh obektov Zapadno-Sibirskoy ravny* [Using hydromacrophytes in complex assessment of ecological condition of water bodies of the West Siberian Plain]. Omsk, Amfora Publ., 2011. 231 p.
  25. Malyshev L.I., Peshkova G.A., Baykov K.S., Nikiforova O.D., Vlasova N.V., Doronkin N.V., Zuev V.V., Kovtonyuk N.K., Ovchinnikova S.V. *Konspekt flory Sibiri: Sosudistye rasteniya* [Siberian Flora: Vascular Plants]. Novosibirsk, Nauka Publ., 2005. 362 p.
  26. Kling A., Stankiewicz A., Wisłocka M., Polechońska L. Macro- and microelement distribution in organs of *Glyceria maxima* and biomonitoring applications. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, vol. 186, pp. 4057–4065.
  27. Łojko R., Polechońska L., Klink A., Kosiba P. Trace metal concentrations and their transfer from sediment to leaves of four common aquatic macrophytes. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, vol. 22, no. 19, pp. 15123–15131.
  28. Golubev S.V., Efremov A.A. A Study of the Mineral Composition and the Composition of Volatiles of Marsh Cinquefoil. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2013, vol. 39, no. 7, pp. 728–732.
  29. Kashchenko N.I., Chirikova N.K., Olenikov D.N. Agrimoniin, an active ellagitannin from *Comarum palustre* herb with anti- $\alpha$ -glucosidase and antidiabetic potential in streptozotocin-induced diabetic rats. *Molecule*, 2017, vol. 22, no. 1, article no. 73.
  30. Khan S., Ahmad I., Shah M.T., Rehman S., Khaliq A. Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Environmental Management*, 2009, vol. 90, pp. 3451–3457.
  31. Sidenko N.V., Khozhina E.I., Sherriff B.L. The cycling of Ni, Zn, Cu in the system «mine tailing-ground water-plants»: a case study. *Applied Geochemistry*, 2007, vol. 22, pp. 30–52.
  32. Arp C.D., Cooper D.J., Stednick J.D. The effects of acid rock drainage on *Carex aquatilis* leaf litter decomposition in rocky mountain fens. *Wetlands*, 1999, vol. 19, no. 3, pp. 665–674.
  33. Parshina E.K. *Destruktsiya rastitelnogo veshstva v bolotnykh ekosistemakh taezhnoy i lesotundrovoy zon Zapadnoy Sibiri*. Avtoreferat Kand. nauk [Destruction of Vegetation Substance in Wetland Ecosystems in Taiga and Forest-tundra in Western Siberia. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2009. 26 p.
  34. Konieczynski P., Wesolowski M. Total phosphorus and its extractable form in plant drugs. Interrelation with selected micro- and macroelements. *Food Chemistry*, 2007, vol. 103, pp. 210–216.
  35. Kashin V.K. Vitally Important Microelements in Transbaikalian Herbs. *Chemistry for Sustainable Development*, 2009, vol. 17, pp. 371–381.
  36. Kashin V.K. Conditionally Essential Microelements in the Medicinal Herbs of Transbaikalia. *Chemistry for Sustainable Development*, 2011, vol. 19, pp. 237–244.
  37. Leonova G.A., Anoshin G.N., Bychinskii V.A. Document Anthropogenic chemical transformation of aquatic ecosystems: Biogeochemical problems. *Geochemistry International*, 2005, vol. 43, no. 2, pp. 153–167.
  38. Moskovchenko D.V., Moisseeva I.N., Khosyainova N.V. Elemental composition of plants in Urengoy tundra. *Journal of ecology, forest and landscapes*, 2012, vol. 12, pp. 130–136. In Rus.
  39. Vardanyan L.G., Ingole B.S. Studies on heavy metal accumulation in aquatic macrophytes from Sevan (Armenia) and Carambolim (India) lake systems. *Environment International*, 2006, vol. 32, pp. 208–218.

40. Manasygov R.M., Pokrovsky O.S., Kirpotin S.N., Zinner N.S. Features of the elemental composition of plants of northern West Siberian palsas. *International Journal of Environmental Studies*, 2014, vol. 71, no. 5, pp. 678–684.
41. Stepanova V.A., Pokrovsky O.S., Viers J., Mironycheva-Tokareva N.P., Kosykh N.P., Vishnyakova E.K. Elemental composition of peat profiles in western Siberia: Effect of the micro-landscape, latitude position and permafrost coverage. *Applied Geochemistry*, 2015, vol. 53, pp. 53–70.
42. Pokrovsky O.S., Manasygov R.M., Loiko S., Shirokova L.S., Krivtsov I.A., Pokrovsky B.G., Kolesnichenko L.G., Kopysov S.G., Zemtsov V.A., Kulizhsky S.P., Vorobiev S.N., Kirpotin S.N. Permafrost coverage, watershed area and season control of dissolved carbon and major elements in western Siberian rivers. *Biogeosciences*, 2015, vol. 12, no. 21, pp. 6301–6320.
43. Raudina T.V., Loiko S.V., Lim A.G., Krickov I.V., Shirokova L.S., Istigehev G.I., Kuzmina D.M., Kulizhsky S.P., Vorobyev S.N., Pokrovsky O.S. Dissolved organic carbon and major and trace elements in peat porewater of sporadic, discontinuous, and continuous permafrost zones of western Siberia. *Biogeosciences*, 2017, vol. 14, no. 14, pp. 3561–3584.
44. Manasygov R.M., Vorobyev S.N., Loiko S.V., Krivtsov I.V., Shirokova L.S., Shevchenko V.P., Kirpotin S.N., Kulizhsky S.P., Kolesnichenko L.G., Zemtsov V.A., Sinkin V.V., Pokrovsky O.S. Seasonal dynamics of organic carbon and metals in thermokarst lakes from the discontinuous permafrost zone of western Siberia. *Biogeosciences*, 2015, vol. 12, pp. 3009–3028.
45. Subbotina N.S., Dmitruk S.E., Babeshina L.G., Kelus N.V., Nikiforov L.A., Noskova G.N., Tartynova M.I. The heavy metals content of raw materials and extracts research. *Vestnik NGU. Seriya Biologiya, klinicheskaya meditsyna*, 2010, vol. 8, no. 3, pp. 92–97. In Rus.
46. Moskovchenko D.V. Biogeochemical features of bogs of Western Siberia. *Geography and Natural Resources*, 2006, vol. 1, pp. 63–70. In Rus.
47. Moskovchenko D.V., Valeeva V.I. Heavy metals in lichens cover in the north of Western Siberia. *Journal of ecology, forest and landscapes*, 2011, vol. 11, pp. 162–172. In Rus.
48. Strakhovenko V.D., Shcherbov B.L., Khozhina E.I. Distribution of radionuclides and trace elements in the lichen cover of West Siberian regions. *Geologiya i Geofizika*, 2005, vol. 46, no. 2, pp. 206–216.
49. Dauvalter V.A., Dauvalter M.V., Kashulin N.A., Sandimirov S.S. Chemical Composition of Bottom Sedimentary Deposits in Lakes in the Zone Impacted by Atmospheric Emissions from the Severonickel Plant. *Geochemistry International*, 2010, vol. 48, no. 11, pp. 1148–1153.
50. Dickens A.F., Baldock J., Kenna T.C., Eglinton T.I. A depositional history of particulate organic carbon in a floodplain lake from the lower Ob' River, Siberia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, vol. 75, pp. 4796–4815.
51. Fedotov A.P., Phedorin M.A., Enushchenko I.V., Vershinin K.E., Melgunov M.S., Khodzher T.V. A reconstruction of the thawing of the permafrost during the last 170 years on the Taimyr Peninsula (East Siberia, Russia). *Global and Planetary Change*, 2012, vol. 98–99, pp. 139–152.
52. Granina L.Z., Goldberg E.L., Panov V.S., Sushenzeva N.N., Sryvina Yu.V., Khodzher T.V. Organic components in bottom sediments from the lower Yenisei, the Gyda Bay, and the Kara Sea shelf. *Earth's Cryosphere*, 2011, vol. 15, no. 4, pp. 87–90.
53. Belyaev N.A., Peresykin V.I., Ponyaev M.S. The organic carbon in the water, the particulate matter, and the upper layer of the bottom sediments of the west Kara Sea. *Oceanology*, 2010, vol. 50, no. 5, pp. 706–715.
54. Petrova V.I., Batova G.I., Kursheva A.V., Litvinenko I.V., Kononov D.A. Organic matter in the bottom sediments of the Ob Bay: Distribution, nature, and sources. *Geochemistry International*, 2010, vol. 48, no. 2, pp. 140–151.
55. Savichev O.G., Kolesnichenko L.G., Saifulina E.V. The ecologo-geochemical state of water bodies in the Taz-Yenisei interfluvium. *Geography and Natural Resources*, 2011, vol. 32, no. 4, pp. 333–336.
56. Uvarova V.I. Hydrochemical description of the low Ob waterways. *Journal of ecology, forest and landscapes*, 2011, vol. 3, pp. 132–142. In Rus.
57. Strakhovenko V.D., Shcherbov B.L., Malikova I.N., Vosel' Y. The regularities of distribution of radionuclides and reare-earth elements in bottom sediments of Siberian lakes. *Russian Geology and Geophysics*, 2010, vol. 51, pp. 1167–1178.
58. Loiko S.V., Pokrovsky O.S., Raudina T.V., Lim A., Kolesnichenko L.G., Shirokova L.S., Vorobyev S.N., Kirpotin S.N. Abrupt permafrost collapse enhances organic carbon, CO<sub>2</sub>, nutrient and metal release into surface waters. *Chemical Geology*, 2017, vol. 471, no. 5, pp. 153–165.
59. Wertebach T.-M., Knorr K.-H., Lordieck M., Tretiakov N., Blo dau C., Hölzel N., Kleinebecker T. Relationships between vegetation succession, pore water chemistry and CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> production in a transitional mire of Western Siberia (Tyumen Oblast). *Wetlands*, 2016, vol. 36, pp. 863–874.
60. Manasygov R.M., Pokrovsky O.S., Kirpotin S.N., Shirokova L.S. Thermokarst lake waters across the permafrost zones of western Siberia. *The Cryosphere*, 2014, vol. 8, no. 4, pp. 1177–1193.
61. Shoty W. The chronology of anthropogenic, atmospheric Pb deposition recorded by peat cores in three minerogenic peat deposits from Switzerland. *Science of the Total Environment*, 2002, vol. 292, pp. 19–31.
62. Veretennikova E.E. Lead in the natural peat cores of ridge-hollow complex in the taiga zone of West Siberia. *Ecological Engineering*, 2015, vol. 80, pp. 100–107.
63. Veretennikov A.V. *Fiziologiya rasteniy s osnovami biokhimii* [Physiology of plants with the fundamentals of biochemistry]. Voronezh, VGU Publ., 1987. 256 p.
64. Kabata-Pendias A., Krakowiak A. Useful phytoindicator (Dandelion) for trace metal pollution. 5th International conference proceedings: *Transport, fate and effects of silver in the environment*, Hamilton, Ontario, Canada, 1998. pp. 145–149.
65. Cicero-Fernández D., Peña-Fernández M., Expósito-Camargo J.A., Antizar-Ladislao B. Long-term (two annual cycles) phytoremediation of heavy metal-contaminated estuarine sediments by *Phragmites australis*. *New Biotechnology*, 2017, vol. 38, pp. 56–64.
66. Ramachandra T.V., Sudarshan P.B., Mahesh M.K., Vinay S. Spatial patterns of heavy metal accumulation in sediments and macrophytes of Bellandur wetland, Bangalore. *Journal of Environmental Management*, 2018, vol. 206, pp. 1204–1210.
67. Barker A.V., Pilbeam D.J. *Handbook of Plant Nutrition*. Boca Raton, London, New York, Taylor & Francis Group, 2007. 613 p.
68. Vymazal J., Sveha J. Removal of alkali metals and their sequestration in plants in constructed wetlands treating municipal sewage. *Hydrobiologia*, 2012, vol. 692, no. 1, pp. 131–143.
69. Kabata-Pendias A., Pendias X. *Mikroelementy v pochvakh i rasteniyakh* [Trace elements in soils and plants]. Moscow, Mir Publ., 1989. 439 p.
70. Hendriks I.E., Duarte C.M., Marbà N., Krause-Jensen D. pH gradients in the diffuse boundary layer of subarctic macrophytes. *Polar Biology*, 2017, vol. 40, no. 12, pp. 2343–2348.
71. Kabata-Pendias A. Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. *Geoderma*, 2004, vol. 122, pp. 143–149.

Received: 1 March 2018.



**Information about the authors**

**Rinat M. Manasyov**, Cand. Sc., senior researcher, Tomsk State University; senior researcher, Federal Center for Integrated Arctic research.

**Oleg S. Pokrovsky**, Cand. Sc., head of laboratory, Tomsk State University; leading researcher, Federal Center for Integrated Arctic research; leading researcher, GET UMR 5563 CNRS University of Toulouse.

**Lyuidmila S. Shirokova**, Cand. Sc., leading researcher, Federal Center for Integrated Arctic research; senior researcher, GET UMR 5563 CNRS University of Toulouse.

**Sergey N. Kirpotin**, Dr. Sc., professor, Tomsk State University.

**Nadezhda S. Zinner**, Cand. Sc., associate professor, Tomsk State University.

УДК 631.423.4

## ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ПОЧВАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ И СЕЛИТЕБНЫХ ЗОН ТЮМЕНИ

Константинова Елизавета Юрьевна<sup>1</sup>,  
konstantliza@gmail.com

Сушкова Светлана Николаевна<sup>2</sup>,  
terra\_rossa@mail.ru

Минкина Татьяна Михайловна<sup>2</sup>,  
tminkina@mail.ru

Антоненко Елена Михайловна<sup>2</sup>,  
antonenko1102@yandex.ru

Константинов Александр Олегович<sup>3</sup>,  
konstantinov.alexandr72@gmail.com

Хорошавин Виталий Юрьевич<sup>1</sup>,  
purriver@mail.ru

<sup>1</sup> Тюменский государственный университет,  
Россия, 625008, г. Тюмень, ул. Червишевский тракт, 13.

<sup>2</sup> Академия биологии и биотехнологии им. Д.И. Ивановского Южного федерального университета,  
Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/1.

<sup>3</sup> Тюменский индустриальный университет,  
Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 56.

**Актуальность** работы обусловлена необходимостью исследования особенностей накопления полициклических ароматических углеводородов из числа приоритетных загрязнителей в почвенном покрове городских районов различного функционального назначения и промышленной специализации.

**Цель работы:** качественная и количественная оценка уровня загрязнения почвенного покрова селитебной и промышленных зон города по результатам изучения состава и содержания полициклических ароматических углеводородов.

**Объекты:** верхние ненарушенные горизонты (0–10 см) городских почв.

**Методы:** отбор почвенных проб, методы определения физико-химических свойств почв, экстракция полициклических ароматических углеводородов методом омыления, высокоэффективная жидкостная хроматография с флуориметрическим детектированием на приборе 1260 Infinity фирмы Agilent (США), статистические методы, расчет диагностических соотношений полициклических ароматических углеводородов, гигиенических и геохимических показателей.

**Результаты.** В почвах Тюмени определено содержание 12 приоритетных полициклических ароматических углеводородов: нафталина, флуорена, фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена, бенз(а)пирена, дибенз(а,һ)антрацена, бенз(ghi)перилена. Показана широкая вариабельность содержания данных соединений в почвах различных зон города. Установлено, что повышенные содержания бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена, бенз(а)пирена, и бенз(ghi)перилена определяют загрязнение почв селитебной зоны, а флуорен, фенантрен, бенз(а)антрацен и бенз(к)флуорантен – почв промышленных зон. Выявлено, что суммарное содержание полициклических ароматических углеводородов в почвах селитебной зоны в среднем вдвое выше, чем в почвах промышленных зон. Это обусловлено как физико-химическими свойствами почв, так и длительностью и интенсивностью антропогенной нагрузки. Интегральная оценка загрязнения почв приоритетными ПАУ показала опасный уровень загрязнения почв в селитебной зоне, умеренно опасный – в зоне влияния Антипинского нефтеперерабатывающего завода и допустимый – в зоне влияния ТЭЦ-2.

### Ключевые слова:

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), низкомолекулярные и высокомолекулярные ПАУ, городские почвы, загрязнение, источники, функциональные зоны.

### Введение

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) представляют собой группу из нескольких сотен высокомолекулярных органических углеводородных соединений, образованных, по меньшей мере, двумя конденсированными бензольными кольцами [1]. Соединения с 2–3 бензольными кольцами относят к группе низкомолекуляр-

ных, а с 4–6 кольцами – к группе высокомолекулярных [2–5]. Многие ПАУ проявляют токсичные, мутагенные, канцерогенные свойства, способны накапливаться в компонентах окружающей среды, поэтому рассматриваются в качестве опасных загрязняющих веществ, подлежащих нормированию [6]. В США 16 соединений ПАУ относятся к приоритетным загрязнителям [7]. В России уста-

новлены предельно допустимые концентрации (ПДК) бенз (а) пирена, в частности, в почвах они составляют 20 мкг/кг [8].

Городские почвы, с одной стороны, являются главным деponирующим ПАУ компонентом ландшафта [5, 9, 10], с другой стороны, сами могут выступать вторичным источником загрязненной пыли [11]. Содержание и пространственное распределение ПАУ в почвах урбанизированных территорий обусловлено главным образом антропогенной деятельностью [2], связанной с эксплуатацией автотранспорта, функционированием химической, нефтеперерабатывающей и энергетической промышленности [6, 12, 13]. Техногенные ПАУ образуются путем сжигания жидкого топлива, древесины и угля, при лесных пожарах [14, 15], обнаруживаются в нефтепродуктах и креозоте [1, 16].

Интенсивная урбанизация приводит к увеличению плотности населения, числа промышленных предприятий, развитию улично-дорожной сети, что в свою очередь вызывает изменение состава и количества ПАУ, поступающих в почвы [2, 17]. Показано, что повышенные концентрации ПАУ отмечаются в почвах как в пределах промышленных районов [4, 12, 18], так и в районах с высокой плотностью населения и интенсивными транспортными потоками [19, 20]. Увеличение доли высокомолекулярных ПАУ относительно низкомолекулярных связано с длительностью воздействия стационарных источников загрязнения ПАУ и увеличением площади городской застройки [4–5].

Город Тюмень – крупный активно развивающийся административный центр юга Западной Сибири. За последние 15 лет площадь территории увеличилась в 3 раза и составила 698 км<sup>2</sup>, численность населения выросла в 1,5 раза до 744,6 тыс. чел. [21]. Техногенная нагрузка на городскую среду в основном связана с промышленностью и транспортом. В городе расположены предприятия по производству нефтепродуктов, электроэнергии, газа и воды, машин и оборудования, готовых металлических изделий и металлургического производства, электрооборудования, бетона и железобетона, обработке древесины, пищевых продуктов и пр. Крупные предприятия объединяются в промышленные узлы, размещенные на территории города неравномерно. Через Тюмень проходит Транссибирская магистраль, в черте города три крупных станции, вагоно-ремонтное и локомотивное депо. В городе эксплуатируется 305 тыс. транспортных средств, общая протяженность улично-дорожной сети составляет 1200,4 км [21]. В 1998 г. городским комитетом по экологии изучалось загрязнение почв Тюмени бенз (а) пиреном [22]. Несмотря на высокую техногенную нагрузку, определение содержания и состава приоритетных ПАУ в почвах города не проводилось.

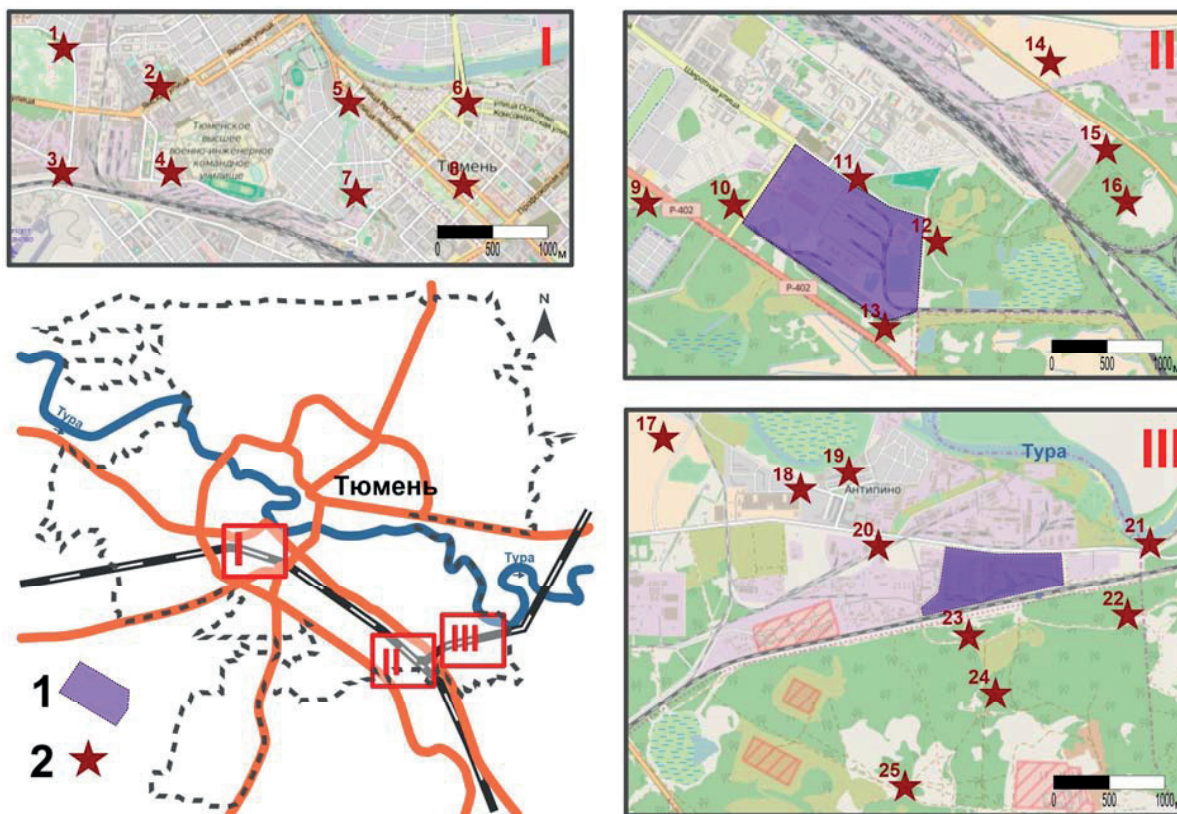
Целью данной работы является качественная и количественная оценка уровня загрязнения почвенного покрова селитебной и промышленных зон города по данным изучения состава и содержания ПАУ.

## Объекты и методы исследования

*Природно-географическая характеристика территории исследования.* Климат Тюмени континентальный со среднегодовым количеством осадков в 485 мм, продолжительность периода со снежным покровом 158 дней, ветер преимущественно юго-западного направления [23]. В природном отношении территория относится к Тюменскому району Туринской подпровинции Тавдинской провинции подзоны мелколиственных лесов [24]. Естественные ландшафты представлены осиново-березовыми и березовыми травяными лесами на междуречье и сосновыми лесами на борových террасах. Районы исследования (рис. 1) занимают поверхности IV и частично II–III надпойменных террас на высоком правом берегу р. Туры, сложенных озерно-аллювиальными суглинками и аллювиальными супесями и песками, соответственно. Правобережная часть города расположена в Тура-Пышминском районе выщелоченных черноземов, серых лесных почв и борových песков [25]. Естественный почвенно-растительный покров на территории города значительно преобразован [26]. Вследствие прямого антропогенного воздействия наибольшее распространение имеют антропогенно-измененные почвы – урбаноземы, а также искусственно созданные техногенные поверхностные образования, представленные культуроземами и реплантоземами [27].

*Объектами исследования* служили смешанные образцы верхних ненарушенных горизонтов (0–10 см) антропогенно-измененных и искусственно-созданных почв Тюмени. С целью оценки влияния процессов урбанизации, а именно длительности и интенсивности воздействия конкретных источников на уровень загрязнения городских почв исследованы три района Тюмени различного функционального назначения (рис. 1): селитебная зона, зона влияния ТЭЦ-2 и зона влияния Антипинского нефтеперерабатывающего завода (АНПЗ). Селитебная зона в центральной части города отличается продолжительным антропогенным воздействием и разнообразными источниками загрязнения, основным из которых является автотранспорт. На юго-востоке города расположена ТЭЦ-2 – наиболее мощный источник энерго- и теплоснабжения с 1986 г. В качестве основного вида топлива используется природный газ, резервного – газотурбинное топливо. АНПЗ – крупнейшее предприятие города, производящее дизельное топливо, бензин, кокс нефтяной, сжиженные углеводородные газы, техническую серу. Завод находится в восточной части города, введен в эксплуатацию в ноябре 2006.

*Методы исследования.* Полевые работы проводились летом 2016 г. Пробы отбирались методом конверта: в селитебной зоне и зоне влияния ТЭЦ-2 по 8 проб, в зоне влияния АНПЗ – 9 проб. Фоновое содержание ПАУ определялось в гумусовом горизонте серой лесной почвы под залежью в зоне сельскохозяйственного назначения в 10 км к северо-западу от города. Отбор почв с 0–10 см гумусового



**Рис. 1.** Карта-схема площадок отбора проб на территории Тюмени: I – селитебная зона, II – зона влияния ТЭЦ-2, III – зона влияния Антипинского НПЗ. Обозначения: 1 – территория предприятия, 2 – площадки отбора проб

**Fig. 1.** Schematic map of sampling sites within the territory of Tyumen: I – residential area, II – CHP-2 plant impact area, III – Antipinsky Refinery impact area. Denoted by numbers: 1 – industrial sites, 2 – sampling sites

горизонта [28] обусловлен повышенным накоплением ПАУ в поверхностном слое почв за счет сорбции органическим веществом и незначительной миграцией вниз по почвенному профилю, что обеспечивает репрезентативность пробы.

Первичная подготовка проб включала отбор корней и растительных остатков из свежих образцов, высушивание при комнатной температуре, удаление включений, квартование, просеивание через сито с диаметром отверстий 1,0 и 0,25 мм [29]. В почвах определяли актуальную кислотность (рН) потенциометрическим методом в суспензии почва: вода в соотношении 1:2,5 при постоянном помешивании [29], содержание органического углерода ( $C_{орг}$ ) – титриметрическим методом (бихроматное окисление по методу И.В. Тюрина) [29], гранулометрический состав – пипеточным методом Н.А. Качинского с растиранием пробы с пирофосфатом натрия [30].

В основу анализа ПАУ положена методика определения массовой доли бенз (а) пирена в пробах почв, грунтов, донных отложений и твердых отходов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием флуориметрического детектора [31] (аттестованная в соответствии с ГОСТ Р 8.563–96), а также [32]. ПАУ из почв извлекали согласно методическим указаниям

по определению загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси [33], в модификации, позволяющей удалить мешающие липидные макрокомпоненты почвы методом омыления [34, 35]. Для этого 1 г образца помещали в коническую колбу, добавляли 30 мл 2 % раствора КОН в этаноле и кипятили на водяной бане с обратным холодильником в течение 3 ч. В процессе кипячения происходит омыление липидной фракции почв, что повышает степень экстракции ПАУ и уменьшает количество коэкстрактивных веществ в экстрактах. Затем экстрагировали на механическом встряхивателе в течение 10 мин при добавлении 5 мл дистиллированной воды и 15 мл гексана. Извлечение повторяли 3 раза. Разделение слоев проводили в делительной воронке, промывая дистиллированной водой до нейтральной реакции по индикаторной бумаге. Далее экстракт пропускали через воронку с сульфатом натрия в чистую сухую роторную колбу, упаривали на ротационном испарителе при  $t=+44\text{ }^{\circ}\text{C}$  до сухого остатка, к которому добавляли 1 мл ацетонитрила. Состав и содержание ПАУ в экстрактах определяли методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием (1260 Infinity «Agilent», США). Идентификация ПАУ проводилась по относительному времени удерживания индивидуального соединения ПАУ и сравнению со



стандартным образцом. Содержание ПАУ в почве рассчитывали по формуле:

$$a = k S_i C_{ct} \cdot 1000 / (S_{ct} m) V,$$

где  $a$  – содержание ПАУ, нг/г;  $S_{ct}$  и  $S_i$  – площади пиков ПАУ стандартного раствора и образца;  $C_{ct}$  – концентрация стандартного раствора ПАУ, нг/мл;  $k$  – коэффициент извлечения ПАУ из образца;  $m$  – масса образца, г;  $V$  – объем ацетонитрильного экстракта.

Выявлены 12 соединений ПАУ: нафталин (Наф), флуорен (Флу), фенантрен (Фен), антрацен (Ант), флуорантен (Флт), пирен (Пир), бенз(а)антрацен (БаА), бенз(б)флуорантен (БбФ), бенз(к)флуорантен (БкФ), бенз(а)пирен (БаП), дибенз(а, h)антрацен (ДБА), бенз(ghi)перилен (BghiП). Погрешность измерения для доверительной вероятности  $P=0,95$  составила 20 % (во всем диапазоне).

Статистический анализ данных выполнен в пакете Statistica 10, включал расчеты среднего значения, медианы, минимальных и максимальных значений, коэффициента вариации  $C_v$ . Влияние свойств почв на накопление ПАУ оценивали при помощи коэффициентов ранговой корреляции Спирмена.

Происхождение ПАУ в почвах устанавливали по соотношениям между индивидуальными ПАУ: Ант/(Ант+Фен), Флт/(Флт+Пир), БаП/BghiП. Соотношение Ант/(Ант+Фен) менее 0,1 определяет петрогенные источники, более 0,1 – пирогенные [14, 36]. Соотношение Флт/(Флт+Пир) менее 0,4 указывает на петрогенное происхождение, от 0,4 до 0,5 – на выбросы при сжигании нефтепродуктов, более 0,5 – на сжигание угля и древесины [19, 36]. Соотношение БаП/ BghiП менее 0,6 является признаком петрогенного происхождения, от 0,6 до 0,9 – происхождения, связанного с передвижными источниками, более 0,9 – сжигания угля [37].

Оценка степени загрязнения почв ПАУ проводилась на основе расчета коэффициентов опасности, коэффициентов концентрации и суммарного показателя загрязнения [28]. Коэффициент опасности  $K_0$  отражает превышение содержания БаП, который относится к соединениям первого класса опасности, над его ПДК. По данному показателю выделяются следующие категории загрязнения: слабая (1–2 ПДК), сильная (2–5 ПДК) и очень сильная (более 5 ПДК). Уровень загрязнения почв индивидуальными соединениями определяли по коэффициентам концентрации  $K_c$ , показывающим превышения содержаний ПАУ относительно фоновых значений. Интегральная оценка загрязнения проводилась при помощи суммарного показателя загрязнения  $Z_c$ , выраженного формулой:

$$Z_c = \sum (K_{ci} + \dots + K_{cn}) - (n-1),$$

где  $n$  – число определяемых суммируемых веществ;  $K_{ci}$  – коэффициент концентрации  $i$ -го компонента загрязнения. По  $Z_c$  выделяют следующие категории загрязнения почв: <16 – допустимая, 16–32 – умеренно опасная, 32–128 – опасная и >128 чрезвычайно опасная.

## Результаты и их обсуждение

*Физико-химические свойства почв зон различного функционального назначения.* Рассматриваемые районы отличаются характером функционального зонирования, типами землепользования, преобладающими видами антропогенного воздействия, а также литолого-геоморфологическими условиями, что находит отражение в дифференциации почвенного покрова. В селитебной зоне широко распространены антропогенно-преобразованные почвы, представленные урбаноземами, и искусственно созданные почвы – техноземами и реплантоземами, сформированные на техногенных отложениях. Почвы характеризуются реакцией среды от нейтральной до щелочной (от 7,1 до 8,2, в среднем 7,7). Высокие значения pH обусловлены поступлением на поверхность атмосферной пыли и строительного мусора, обогащенных карбонатным материалом [11]. Почвы отличаются повышенным содержанием органического углерода (от 1,7 до 6,2 %, в среднем 3,4 %), что объясняется привнесением гумусового материала на поверхность городских почв [38]. По гранулометрическому составу почвы значительно отличаются (табл. 1), однако доминируют легкосуглинистые разности с повышенным содержанием фракции физической глины (до 38,4 %). С одной стороны, это связано с формированием данных почв на аллювиальных суглинистых отложениях IV надпойменной террасы, с другой стороны, свидетельствует о поступлении атмосферной пыли.

Промышленная площадка ТЭЦ-2 окружена защитной зоной городских смешанных и хвойных лесов. В лесах распространены слабо дифференцированные почвы борových песков, сформированные на субаэральном песчаных отложениях II–III террас. Почвы имеют легкий гранулометрический состав (табл. 1), содержание фракции физической глины в среднем 5,4 %. Реакция среды в поверхностном горизонте почв варьирует от кислой до нейтральной (от 4,8 до 6,9). Содержание органического углерода составляет от 0,9 до 5,9 %, в среднем 2,1 %.

Территория АНПЗ на севере граничит с производственно-складскими и селитебными зонами п. Антипино, на юге – с защитной зоной хвойных лесов. В северной части распространены преимущественно урбаноземы и рекреаземы в южной – дерново-подзолистые почвы. Почвы зоны влияния АНПЗ сформированы на песчаных отложениях комплекса II–III надпойменных террас. По сравнению с почвами селитебной зоны в центральной части города (табл. 1), антропогенно-нарушенные почвы зоны АНПЗ характеризуются более низкими значениями pH (от 6,9 до 7,6, в среднем 7,1), близкими значениями содержания органического углерода (от 1,7 до 4,8 %, в среднем 4,4 %), более легким гранулометрическим составом (содержание физической глины до 21,6 %). Дерново-подзолистые почвы отличаются реакцией среды от кислой до нейтральной (pH от 5,3 до 6,6), низким содержанием органического углерода (в среднем

1,6 %), облепленным гранулометрическим составом с минимальным содержанием фракции физической глины (в среднем 5,0 %).

**Таблица 1.** Физико-химические свойства почв г. Тюмени

**Table 1.** Physicochemical characteristics of the soils of Tyumen

Район Area	Площадка Sampling site	pH	C <sub>орг</sub> Organic carbon, %	Содержание фракций, % Content of fractions, %						Физическая глина Physical clay
				мм/mm						
				<0,001	0,001–0,005	0,005–0,01	0,01–0,05	0,05–0,25	0,25–1,0	
Селитебная зона Residential area	1	8,2	1,7	–	–	–	–	–	–	–
	2	7,9	6,2	0,0	4,8	4,8	17,5	60,3	12,6	9,6
	3	7,7	2,6	13,5	7,2	8,0	33,5	30,9	6,9	28,7
	4	7,9	2,8	15,2	7,2	6,4	15,2	47,4	8,6	28,8
	5	7,1	3,1	8,8	7,2	22,4	0,0	58,5	3,1	38,4
	6	7,3	2,1	11,2	8,0	4,0	15,9	57,1	3,8	23,2
	7	7,8	5,1	3,2	4,0	0,0	14,3	75,9	2,6	7,2
	8	7,5	3,2	12,0	8,0	8,0	18,4	50,2	3,4	28,0
Зона влияния ТЭЦ-2 СНП-2 plant impact area	9	6,7	1,0	4,0	0,8	0,8	8,8	75,8	9,8	5,6
	10	5,8	2,5	0,0	1,6	2,4	4,0	80,0	12,0	4,0
	11	7,7	0,8	8,0	0,0	0,0	3,2	79,5	9,3	8,0
	12	5,3	2,2	2,4	1,6	0,8	0,8	78,1	16,3	4,8
	13	4,8	2,4	0,0	3,2	0,0	4,8	75,5	16,5	3,2
	14	6,9	0,9	6,4	1,6	2,4	11,1	75,7	2,8	10,4
	15	6,8	5,9	0,8	0,0	0,8	8,8	68,8	20,8	1,6
	16	5,3	1,1	3,2	1,6	0,8	1,6	81,5	11,3	5,6
Зона влияния АНПЗ Antipinsky Refinery impact area	17	6,9	4,8	6,4	8,8	6,4	24,0	51,8	2,6	21,6
	18	7,6	1,7	8,0	4,0	6,4	12,0	65,0	4,6	18,4
	19	7,0	7,9	4,8	0,0	0,0	10,4	74,3	10,5	4,8
	20	6,9	3,1	8,0	0,0	0,0	15,2	69,7	7,1	8,0
	21	6,6	0,9	3,2	0,0	0,0	7,2	89,6	0,0	3,2
	22	5,9	1,6	0,8	1,6	0,0	5,6	79,2	12,8	2,4
	23	6,3	2,2	2,4	3,2	0,0	31,2	54,4	8,8	5,6
	24	5,5	2,1	4,0	4,0	0,0	0,8	80,1	11,1	8,0
	25	5,3	1,2	0,8	3,2	1,6	2,4	84,8	7,2	5,6

Примечание. Знак «–» обозначает, что данный показатель не определялся.

Note. Symbol «–» denotes undetermined index.

Состав и содержание ПАУ в фоновых и городских почвах. В почвах выявлены 4 низкомолекулярных и 8 высокомолекулярных соединений ПАУ. Состав и содержание индивидуальных ПАУ в почвах селитебной и промышленных зон, а также фоновой почвы представлены в табл. 2.

Суммарное содержание ПАУ в фоновой почве составляет 113,5 мкг/кг. Данное значение вдвое ниже, чем средние значения  $\Sigma_{12}$ ПАУ в поверхностных горизонтах сельскохозяйственных почв (266,2 мкг/кг) и естественных незалесенных почв (239 мкг/кг) умеренного пояса [17]. Аналогичный уровень содержания ПАУ зафиксирован в дерново-подзолистых почвах Мещеры (84,1 мкг/кг по сумме Наф, Фен, Пир, БаА, БкФ, БаП и BghiП) [39]. Также близкие значения по  $\Sigma_{12}$ ПАУ отмечены в агропочвах ряда регионов Польши [11, 40]: Подляском

(85,9 мкг/кг) и Люблинском (122,7 мкг/кг) воеводствах, Верхней Силезии (170 мкг/кг), и в пригородных почвах Санъяна (Китай; 163,3 мкг/кг) [41].

В групповом составе исследуемых фоновых почв преобладают высокомолекулярные ПАУ, на долю которых приходится 58,5 % от суммы ПАУ. Наибольший вклад в состав индивидуальных соединений вносят Фен (30,2 %), Пир (22,1 %) и Флт (15,0 %). Остальные соединения присутствуют в небольшом количестве – от 1,3 (БаП) до 8,8 мкг/кг (Ант). Дибенз (а, h) антрацен в фоновой почве не обнаружен.

Суммарное содержание ПАУ в городских почвах значительно варьирует ( $C_r=83,5$  %): от 33,4 мкг/кг в почвах борových песков до 1111,3 мкг/кг в урбаноземах (табл. 2). В среднем  $\Sigma_{12}$ ПАУ составляет 341 мкг/кг и превышает фоновое значение в 3 раза. В групповом составе преобладают высокомолекулярные ПАУ, доля которых уменьшается от 71,2 % (в среднем 925,9 мкг/кг) в антропогенно-измененных почвах до 56,5 % (в среднем 622,8 мкг/кг) в слабонарушенных почвах. Суммарные содержания высокомолекулярных ПАУ составляют 20,6–860,5 мкг/кг, низкомолекулярных ПАУ – 12,8–329,5 мкг/кг. Как и в природных аналогах, в составе индивидуальных ПАУ городских почв доминируют Фен, Пир и Флт (суммарно 60,5 %). Вместе с тем увеличивается доля BghiП (10,8 %), единственного высокомолекулярного ПАУ с шестью ароматическими кольцами, наиболее токсичного, накопление которого связано с техногенным воздействием [17].

Близкие уровни содержания ПАУ в почвах наблюдаются в ряде средних и крупных активно развивающихся городов. Так, например, среднее содержание 12 ПАУ в почвах Любляны (Словения) составляет 825,8 мкг/кг (предел колебаний 150,6–4959,6 мкг/кг) [3], Диловасы (Турция) – 895 мкг/кг (43,3–6109 мкг/кг) [18], Синьчжуана (Китай) – 576 мкг/кг (88,6–2064,7 мкг/кг) [4], Чжанынцзяна – 562,9 мкг/кг [42].

По сравнению с крупнейшими городами России, такими как Москва (3737 мкг/кг) [39] и Санкт-Петербург (1805 мкг/кг) [20], суммарное содержание соответствующих ПАУ в почвах Тюмени на порядок меньше.

Свойства почв как факторы накопления ПАУ. Влияние физико-химических свойств городских почв Тюмени на уровни содержания ПАУ оценивалось по результатам корреляционного анализа (табл. 3). Установлены значимые связи в основном для высокомолекулярных ПАУ (кроме Пир) и их отсутствие для низкомолекулярных Наф, Фен, Ант. Показано [43], что уровень содержания низкомолекулярных ПАУ во многом определяется привносом их с атмосферными осадками. Кроме того, в поверхностном горизонте почв преобладают процессы разрушения низкомолекулярных ПАУ в ходе фотодеструкции и биологической деградаци и выноса за счет испарения и вымывания [4–5, 16, 17].

**Таблица 2.** Содержание ПАУ в почвах площадок отбора проб г. Тюмени, мкг/кг

**Table 2.** Content of PAHs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) in the soils of sampling sites in Tyumen

Район Area	Площадка Sampling site	Низкомолекулярные соединения Low molecular weight					Высокомолекулярные соединения High molecular weight								$\Sigma_{12}$ ПАУ $\Sigma_{12}$ PAH	
		2 кольца 2 rings		3 кольца 3 rings			4 кольца 4 rings				5 колец 5 rings		6 колец 6 rings			$\Sigma_{4-6}$ ПАУ $\Sigma_{\text{HMMW}}$ PAH
		Наф NAP	Флу FL	Фен PHE	Ант ANT	$\Sigma_{2-3}$ ПАУ $\Sigma_{\text{LMW}}$ PAH	Флт FLT	Пир PYR	БаА BaA	БбФ BbF	БкФ BkF	БаП BaP	ДБА DBA	БghiП BghiP		
Селитебная зона Residential area	1	0,7	5,3	45,3	10,1	61,4	25,3	34,0	13,5	19,7	8,6	14,0	18,8	52,7	186,6	248,0
	2	1,6	12,0	147,0	33,7	194,3	133,1	129,1	55,4	115,7	39,5	57,7	32,8	145,0	708,3	902,6
	3	3,2	4,4	39,6	8,6	55,8	40,2	37,9	22,1	33,2	12,9	26,1	8,7	40,5	221,6	277,4
	4	1,8	14,0	175,4	59,6	250,8	143,8	155,7	71,0	111,9	46,4	85,1	37,3	209,3	860,5	1111,3
	5	1,4	5,6	97,6	24,8	129,4	131,6	120,0	44,3	70,1	26,9	55,7	5,6	105,1	559,3	688,7
	6	4,3	0,8	41,7	11,4	58,2	40,5	59,6	17,6	18,6	7,4	19,0	6,0	35,3	204,0	262,2
	7	4,2	10,0	72,1	16,6	102,9	30,7	47,2	10,6	9,6	1,9	10,5	2,2	24,1	136,8	239,7
	8	0,6	0,6	14,3	2,9	18,4	22,3	21,7	11,1	14,0	5,0	12,8	2,9	23,7	113,5	131,9
Зона влияния ТЭЦ-2 СНР-2 plant impact area	9	1,4	8,2	69,1	16,6	95,3	25,0	43,9	8,3	11,2	3,2	10,6	2,9	14,6	119,7	215,0
	10	2,8	13,7	142,8	34,8	194,1	96,8	148,0	18,3	11,2	7,7	10,8	3,2	21,1	317,1	511,2
	11	1,9	0,7	8,7	1,5	12,8	4,2	5,8	1,6	2,2	0,8	1,6	0,7	3,7	20,6	33,4
	12	3,1	14,6	263,0	48,8	329,5	155,7	276,0	14,8	13,7	8,0	14,4	1,2	28,6	512,4	841,9
	13	1,9	1,7	14,9	2,9	21,4	5,7	8,4	2,1	3,6	0,7	1,5	2,3	5,5	29,8	51,2
	14	0,7	0,8	34,0	8,3	43,8	25,9	43,3	8,9	6,2	2,4	8,3	1,3	20,0	116,3	160,1
	15	9,1	13,5	85,4	17,0	125,0	43,2	67,3	9,7	13,4	3,2	10,7	8,7	21,4	177,6	302,6
	16	2,1	3,5	34,4	5,2	45,2	10,7	16,1	2,1	2,4	0,8	2,1	0,6	4,9	39,7	84,9
Зона влияния АНПЗ Antipinsky Refinery impact area	17	2,0	14,1	137,3	21,6	175,0	39,0	60,4	10,9	16,6	2,2	12,0	1,7	19,7	162,5	337,5
	18	1,8	0,6	14,1	3,4	19,9	16,4	26,7	11,9	8,6	4,5	11,7	6,0	16,1	101,9	121,8
	19	0,5	1,3	29,1	6,1	37,0	11,9	16,5	2,4	3,9	0,4	1,7	0,6	4,0	41,4	78,4
	20	2,2	6,9	139,0	37,7	185,8	114,9	156,8	15,0	19,7	9,6	13,1	2,8	36,3	368,2	554,0
	21	2,3	8,5	67,3	9,9	88,0	25,0	38,0	9,8	7,9	3,3	11,5	2,2	17,9	115,6	203,6
	22	0,1	5,0	52,5	9,3	66,9	21,1	38,5	5,9	6,0	2,0	7,7	2,2	13,4	96,8	163,7
	23	0,3	9,5	74,2	16,5	100,5	32,2	10,7	11,0	11,0	3,8	10,9	3,6	21,7	104,9	205,4
	24	6,0	17,7	92,1	16,7	132,5	32,5	56,7	9,6	8,8	2,0	8,4	8,0	15,6	141,6	274,1
	25	1,0	20,6	241,8	25,5	288,9	78,3	107,2	10,2	11,1	2,5	8,6	1,6	16,4	235,9	524,8
Фон Natural area	–	1,7	2,3	34,3	8,8	47,1	17,0	25,1	2,8	6,0	1,3	6,0	0,0	8,2	66,4	113,5

Note. NAP – naphthalene, FL – fluorene, PHE – phenanthrene, ANT – anthracene, FLT – fluoranthene, PYR – pyrene, BaA – benzo [a] anthracene, BbF – benzo [b] fluorantene, BkF – benzo [k] fluoranthene, BaP – benzo [a] pyrene, DBA – dibenzo [a, h] anthracene, BghiP – benzo [ghi] perylene.

**Таблица 3.** Коэффициенты корреляции Спирмена между содержанием ПАУ и свойствами городских почв

**Table 3.** Spearman Rank Order Correlations between the PAH concentrations and the urban soils properties

ПАУ PAH	Флу FL	Флт FLT	БаА BaA	БбФ BbF	БкФ BkF	БаП BaP	ДБА DBA	БghiП BghiP	$\Sigma_{4-6}$ ПАУ $\Sigma_{\text{HMMW}}$ PAH	$\Sigma_{12}$ ПАУ $\Sigma_{12}$ PAH
pH			0,46	0,48	0,43	0,51	0,46	0,53		
$C_{\text{орг}}$ /Organic carbon		0,41	0,43	0,5				0,45		0,40
Фракции, мм Particle size fractions, mm	<0,001	-0,42				0,41				
	0,001–0,005		0,56	0,54		0,55	0,46	0,5		
	0,005–0,01		0,65	0,65	0,62	0,67	0,43	0,54	0,49	
	0,01–0,05			0,43		0,44		0,43		
0,05–0,25			-0,57	-0,64	-0,51	-0,63	-0,55	-0,60		

Примечание. Синим цветом выделены значения, статистически значимые при  $p < 0,01$ , красным цветом – при  $p < 0,05$ .

Note. Values highlighted in blue are statistically significant at  $p < 0,01$ , highlighted in red – at  $p < 0,05$ .

Положительная корреляция ( $r=0,43-0,53$ ) наблюдается между значениями pH и содержаниями БаА, БбФ, БкФ, БаП, ДБА, БghiП. Этим объясняется повышенное содержание высокомолекулярных ПАУ

в нейтральных и щелочных почвах (табл. 1). Подобная тенденция также отмечалась в работах [11].

Выявлена прямая средняя корреляция ( $r=0,4-0,5$ ) между содержанием органического углерода и со-

держаниями Флт, БаА, БбФ, BghiП,  $\Sigma_{12}$ ПАУ. Высокомолекулярные ПАУ более устойчивы к деградации, обладают низкой растворимостью, в почвах они преимущественно сорбируются органическим веществом [5, 9–11, 17–18].

Известно, что содержание ПАУ, преимущественно высокомолекулярных, увеличивается с уменьшением размерности частиц [11, 15–17]. Анализ показал, что наблюдается средняя отрицательная корреляция ( $r$  от  $-0,64$  до  $-0,51$ ) между содержанием фракции мелкого песка (0,05–0,25 мм) и содержанием БаА, БбФ, БкФ, БаП, ДБА, BghiП. Данные соединения ассоциированы с тонкими пылеватыми частицами, особенно с фракцией средней пыли (0,005–0,01 мм;  $r$  от 0,43 до 0,67).

*Состав и содержание ПАУ в почвах зон различного функционального назначения.* Наблюдаются существенные различия в составе и содержаниях ПАУ в почвах селитебной и промышленных зон Тюмени (табл. 4). Суммарное содержание ПАУ в почвах уменьшается в ряду: селитебная зона > зона влияния ТЭЦ-2 > зона влияния АНПЗ. В среднем  $\Sigma_{12}$ ПАУ в почвах селитебной зоны (482,7 мкг/кг) почти в два раза выше, чем в почвах зон влияния ТЭЦ-2 и АНПЗ (275,0 и 273,3 мкг/кг соответственно). Повышенное содержание ПАУ в почвах селитебной зоны, вероятно, обусловлено значительным поступлением загрязненных атмосферных аэрозолей и дорожной пыли.

В групповом составе доминируют высокомолекулярные соединения, причем в селитебной зоне их доля наиболее высокая, что отражает преимущественно антропогенный характер поступления

ПАУ [16, 19].  $\Sigma_{4-6}$ ПАУ в почвах селитебной зоны составляет 373,8 мкг/кг, зоны влияния ТЭЦ-2 – 166,7 мкг/кг, зоны влияния АНПЗ – 152,1 мкг/кг.  $\Sigma_{2-3}$ ПАУ в исследуемых зонах находится приблизительно на одном уровне (108,4–121,6 мкг/кг).

Среди индивидуальных ПАУ в почвах зон влияния ТЭЦ-2 и АНПЗ наибольший вклад имеют Фен, Пир и Флт (суммарная доля 74,0 и 70,3 % соответственно), что типично для городских почв умеренного пояса [3, 43]. В то же время в почвах селитебной зоны преобладают BghiП, Фен, Пир, Флт, БбФ и БаП (табл. 4).

Почвы различных зон дифференцированы не только по составу, но и по содержанию отдельных ПАУ, которые отличаются высоким диапазоном варьирования (табл. 4). Содержание Наф и Ант в почвах зон различного функционального назначения сопоставимо по уровню (1,8–2,9 и 16,3–21,0 мкг/кг, соответственно), что, вероятно, объясняется, с одной стороны, их педогенным происхождением [16], с другой стороны, поступлением в почвы с атмосферными осадками [43]. В почвах зоны влияния АНПЗ отмечаются максимальные содержания Флу (9,4 мкг/кг) и Фен (94,2 мкг/кг), что, возможно, связано с разливами сырья или нефтепродуктов [4, 16]. Влияние объектов энергетики и транспорта [16] проявляется в повышенном содержании Пир в почвах зоны влияния ТЭЦ-2 и селитебной зоны (76,1 и 75,7 мкг/кг). В почвах селитебной зоны наблюдаются значительные превышения (до 5 раз) содержания ряда соединений: Флт, БаА, БаП, ДБА, BghiП, БкФ, БбФ, что обусловлено их поступлением при сжигании угля и дров в процессе печ-

**Таблица 4.** Особенности распределения ПАУ в почвах различных зон г. Тюмени

**Table 4.** Peculiarities of PAH distribution in soils of different areas of Tyumen

ПАУ PAH	Селитебная зона Residential area				Зона влияния ТЭЦ-2 CHP-2 plant impact area				Зона влияния АНПЗ Antipinsky Refinery impact area			
	Среднее Mean	% от $\Sigma$ % of $\Sigma$	$C_v$ , %	$K_c$	Среднее Mean	% от $\Sigma$ % of $\Sigma$	$C_v$ , %	$K_c$	Среднее Mean	% от $\Sigma$ % of $\Sigma$	$C_v$ , %	$K_c$
Наф/NAP	2,2	0,5	66,6	1,3	2,9	1,0	91,3	1,7	1,8	0,7	99,3	1,1
Флу/FL	6,6	1,4	75,4	2,9	7,1	2,6	86,8	3,1	9,4	3,4	74,2	4,1
Фен/PHE	79,1	16,4	71,8	2,3	81,5	29,6	104,8	2,4	94,2	34,4	74,3	2,7
Ант/ANT	21,0	4,3	87,9	2,4	16,9	6,1	99,6	1,9	16,3	6,0	66,2	1,9
$\Sigma_{ПАУ_{2-3}}/\Sigma_{ПАУ_{LMMW}}$	108,9	22,6	72,6	2,3	108,4	39,4	99,6	2,3	121,6	44,4	69,5	2,6
Флт/FLT	70,9	14,7	76,8	4,2	45,9	16,7	116,7	2,7	41,3	15,1	81,8	2,4
Пир/PYR	75,7	15,7	67,7	3,0	76,1	27,7	122,1	3,0	56,8	20,8	83,2	2,3
БаА/BaA	30,7	6,4	75,4	11,0	8,2	3,0	75,0	2,9	9,6	3,5	37,4	3,4
БбФ/BbF	49,1	10,2	90,0	8,2	8,0	2,9	61,6	1,3	10,4	3,8	48,0	1,7
БкФ/BkF	18,6	3,8	14,3	14,3	3,4	1,2	88,5	2,6	3,4	1,2	77,9	2,6
БаП/BaP	35,1	7,3	78,5	5,9	7,5	2,7	67,4	1,3	9,5	3,5	36,4	1,6
ДБА/DBA	14,3	3,0	97,0	–	2,6	0,9	101,3	–	3,2	1,2	74,2	–
BghiП/BghiP	79,5	16,5	85,3	9,7	15,0	5,4	62,2	1,8	17,9	6,5	47,6	2,2
$\Sigma_{4-6}$ ПАУ/ $\Sigma_{HMMW}$ ПАУ	373,8	77,4	77,9	5,6	166,7	60,6	102,2	2,5	152,1	55,6	63,8	2,3
$\Sigma_{12}$ ПАУ/ $\Sigma_{12}$ ПАУ	482,7		76,0	4,2	275,0		100,9	2,4	273,7		61,8	2,4
$Z_c$				55,2				14,7				16,0

Примечание. Среднее содержание в мкг/кг. Красным выделены максимальные средние значения.

Note. Mean content is in  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . Maximum mean values are highlighted in red.  $C_v$  – coefficient of variance,  $K_c$  – concentration coefficient,  $Z_c$  – total pollution index.



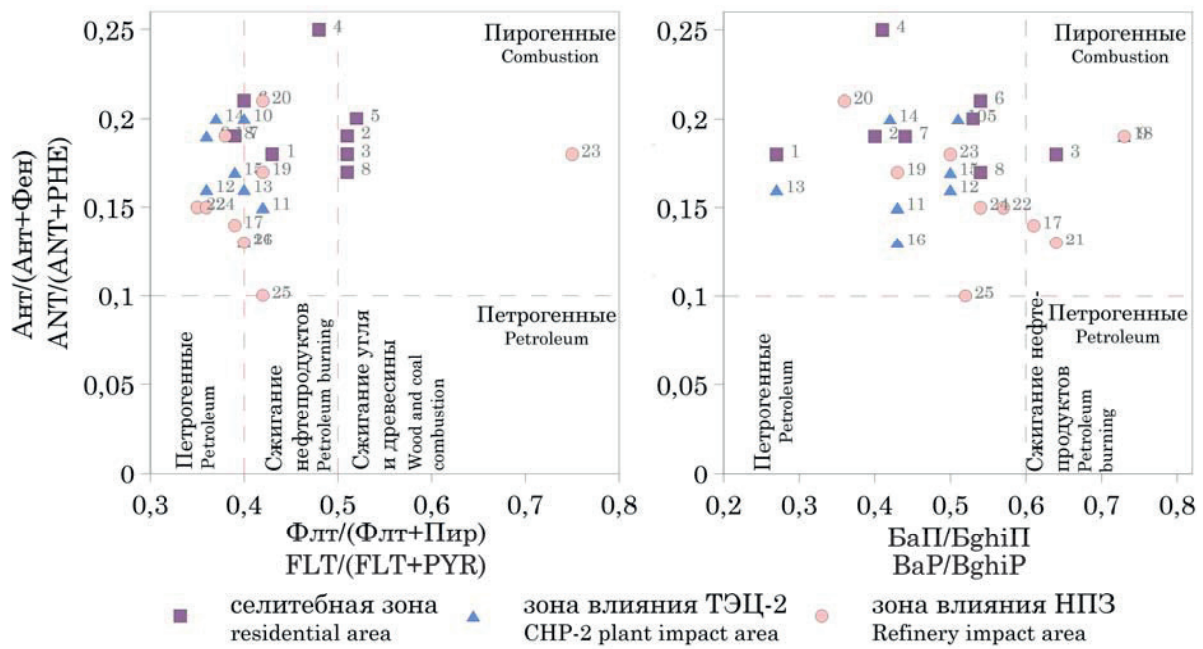


Рис. 2. Индикаторные соотношения ПАУ в почвах исследуемых районов

Fig. 2. PAHs diagnostic ratios in soils of research areas

ного отопления, с выхлопными газами, при сжигании бытового мусора и т. п. [3–4, 17, 39].

**Индикация источников ПАУ.** Расчет индикаторных соотношений по содержаниям индивидуальных ПАУ показал, что низкомолекулярные и высокомолекулярные ПАУ поступают в почвы из разных источников (рис. 2). Так, по соотношению  $Ant/(Ant+Phen)$  выявлено, что низкомолекулярные ПАУ имеют пирогенное происхождение во всех зонах города.

Наблюдается дифференциация источников поступления высокомолекулярных ПАУ в почвы селитебной и промышленных зон. Согласно расчету соотношения 4-кольчатых ПАУ  $Flt/(Flt+Pyr)$ , в почвы селитебной зоны ПАУ в равной степени поступают вследствие сжигания угля, древесины и нефтепродуктов. Возможно, это связано с наличием районов индивидуальной застройки с печным отоплением и влиянием железнодорожного транспорта. В промышленных зонах в равном соотношении обнаруживаются ПАУ как петрогенного происхождения, так и поступающие вследствие сжигания нефтепродуктов. Результаты расчета соотношения более тяжелых 5–6-кольчатых  $BaP/BghiP$  указывают на значительное поступление ПАУ из

углеводородного сырья и нефтепродуктов, вероятно, связанных с разливами топлива и производственными выбросами.

**Оценка степени загрязнения почв ПАУ.** Сравнение содержания ПАУ в почвах различных функциональных зон с фоновым уровнем (табл. 4) показало максимальное превышение суммарного содержания ПАУ в почвах селитебной зоны ( $K_c=4,2$ ). При этом, в почвах этой зоны наиболее интенсивно накапливаются (до 11 раз) высокомолекулярные ПАУ, такие как БкФ, БаА, BghiП, БбФ и БаП. Почвы в непосредственной близости от крупных улиц в селитебной зоне характеризуются сильной степенью загрязнения БаП, в них наблюдается превышение ПДК более чем в 2 раза (рис. 3).

Суммарное содержание ПАУ в почвах промышленных зон превышает фоновое содержание ПАУ ( $K_c=2,4$ ), преимущественно за счет накопления Флу, Фен, Флт, Пир, БаА и БкФ. Расчеты коэффициента опасности  $K_0$  показали (рис. 3), что содержание БаП в почвах промышленных зон не превышает ПДК.

Интегральная оценка уровня загрязнения почв ПАУ показала (табл. 4), что в целом почвы зоны влияния ТЭЦ-2 характеризуются допустимым за-

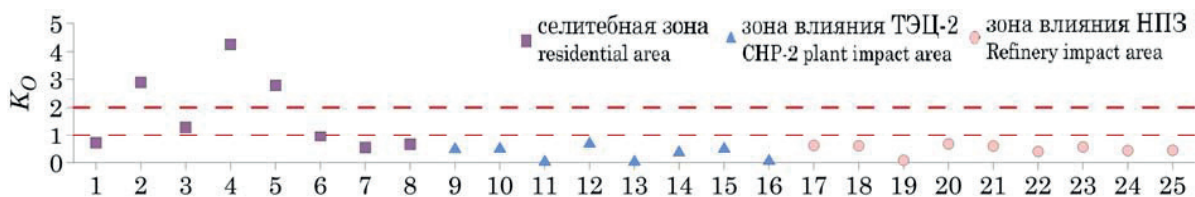


Рис. 3. Коэффициенты опасности загрязнения почв BaP

Fig. 3. Risk factor of soil contamination with BaP

грязнением ПАУ ( $Z_c=14,7$ ), почвы зоны влияния АНПЗ – умеренно опасным ( $Z_c=16,0$ ), а селитебной зоны – опасным ( $Z_c=55,2$ ).

#### Выводы

1. В селитебной зоне широко представлены антропогенно-преобразованные и искусственно-созданные почвы тяжелого гранулометрического состава, обогащенные органическим веществом, с высокими значениями рН. Промышленные зоны АНПЗ и ТЭЦ-2 окружены защитной зоной городских лесов, в которых доминируют слабо преобразованные дерново-подзолистые почвы и почвы борových песков. Данные почвы более кислые, имеют легкий гранулометрический состав и небольшое содержание органического углерода. Различия в физико-химических свойствах приводят к более активному накоплению высокомолекулярных ПАУ в почвах селитебной зоны.
2. В поверхностном горизонте городских и фоновых почв впервые определены 12 ПАУ из списка приоритетных загрязнителей. Общая сумма ПАУ в фоновой почве составляет 113,5 мкг/кг. В групповом составе преобладают высокомолекулярные ПАУ. Наибольший вклад в составе ПАУ имеют Фен, Пир и Флт. Содержание ПАУ в городских почвах в среднем превышает фоновое в 3 раза (341 мкг/кг).
3. В селитебной зоне суммарное содержание ПАУ вдвое выше, чем в промышленных зонах ТЭЦ-2 и АНПЗ. Уровень содержания низкомолекулярных ПАУ в различных зонах примерно равен (108,4–121,6 мкг/кг), тогда как вклад

группы высокомолекулярных ПАУ наиболее значителен в почвах селитебной зоны (373,8 мкг/кг), по сравнению с промышленными (152,1–166,7 мкг/кг). Максимальные содержания Флт, БаА, БаП, ДБА, BghiП, БкФ и БбФ отмечаются в почвах зоны селитебной зоны, Пир – в почвах зоны влияния ТЭЦ-2, Флу и Фен – в почвах зоны влияния АНПЗ.

4. Почвы селитебной зоны наиболее загрязнены ПАУ вследствие более длительного и интенсивного антропогенного воздействия. Поступление ПАУ в селитебной зоне обусловлено главным образом сжиганием угля и древесины и значительной транспортной нагрузкой. Характер производственных циклов ТЭЦ-2 и АНПЗ приводит к поступлению ПАУ как непосредственно из углеводородного сырья и нефтепродуктов, так и в результате их сжигания.
5. Сумма ПАУ в почвах селитебной зоны в 4 раза превышает фоновое значение ( $K_c=4,2$ ). В них значительно накапливаются соединения техногенного происхождения: БкФ, БаА, BghiП, БбФ и БаП. Сильное загрязнение БаП отмечается именно в почвах, приуроченных к крупным автомагистралям ( $K_0$  до 4,3). Почвы промышленных зон слабо накапливают ПАУ ( $K_c=2,4$ ). Содержание БаП в почвах промышленных зон не превышает ПДК. Интегральная оценка загрязнения почв ПАУ показала, что почвы селитебной зоны характеризуются опасным уровнем загрязнения, зона влияния АНПЗ – умеренно опасным, зона влияния ТЭЦ-2 – допустимым.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-35-50055 «мол\_нр».*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biache C., Mansuy-Huault L., Faure P. Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – V. 267. – P. 31–39.
2. Molecular Tracers of Saturated and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Inputs into Central Park Lake, New York City / B. Yan, T.A. Abrajano, R.F. Bopp, D.A. Chaky, L.A. Benedict, S.N. Childrud // *Environmental Science and Technology*. – 2005. – V. 39. – № 18. – P. 7012–7019.
3. Soil pollution by PAHs in urban soils: a comparison of three European cities / E. Morillo, A.S. Romero, C. Maqueda, L. Madrid, F. Ajmone-Marsan, H. Grčman, C.M. Davidson, A.S. Hursthouse, J. Villaverde // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2007. – № 9. – P. 1001–1008.
4. Urbanization-related changes in soil PAHs and potential health risks of emission sources in a township in Southern Jiangsu, China / H. Cao, S. Chao, L. Qiao, Y. Jiang, X. Zeng, X. Fan // *Science of The Total Environment*. – 2017. – V. 575. – P. 692–700.
5. Assessing the combined risks of PAHs and metals in urban soils by urbanization indicators / C. Peng, Z. Ouyang, M. Wang, W. Chen, X. Li, J.C. Crittenden // *Environmental Pollution*. – 2013. – V. 178. – P. 426–432.
6. Костылева Н.В., Рачёва Н.Л. Характеристики загрязняющих веществ из раздела «III. Для почв» «Перечня загрязняющих

веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды», утвержденного распоряжением Правительства Российской Федерации от 08.07.2015 г. № 1316-р. Справочник. – Пермь: ФГБУ УралНИИ «Экология», 2017. – 107 с.

7. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list / J. Yan, L. Wang, P.P. Fu, H. Yu // *Mutation research*. – 2004. – V. 557. – № 1. – P. 99–108.
8. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 23 января 2006 г. № 1 «О введении в действие гигиенических нормативов ГН 2.1.7.2041–06» (Регистрационный № 7470 от 7 февраля 2006 г.) // Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти. – 2006. – № 10. – С. 71–76.
9. Формы и факторы накопления полициклических ароматических углеводородов в почвах при техногенном загрязнении (Московская область) / А.Н. Геннадиев, Ю.И. Пиковский, С.С. Чернянский, Т.А. Алексеева, Р.Г. Ковач // *Почвоведение*. – 2004. – № 7. – С. 804–818.
10. Features of accumulation, migration, and transformation of benzo [a] pyrene in soil-plant system in a model condition of soil contamination / S. Sushkova, T. Minkina, I. Deryabkina (Turina), S. Mandzhieva, I. Zamulina, T. Bauer, G. Vasilyeva, E. Antonenko, V. Rajput, R. Kizilkaya // *Journal of Soils and Sediments*. – 2018. – V. 18. – № 6. – P. 2361–2367.

11. Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A. Effects of anthropopressure and soil properties on the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the upper layer of soils in selected regions of Poland // *Applied Geochemistry*. – 2009. – V. 24. – № 10. – P. 1918–1926.
12. Influence of PAH contamination on soil ecological status / S. Sushkova, T. Minkina, I. Deryabkina (Turina), S. Mandzhieva, I. Zamulina, T. Bauer, G. Vasilyeva, E. Antonenko, V. Rajput // *Journal of Soils and Sediments*. – 2018. – V. 18. – № 6. – P. 2368–2378.
13. Monitoring of benzo[a]pyrene content in soils under the effect of long-term technogenic pollution / S. Sushkova, T. Minkina, I. Turina, S. Mandzhieva, T. Bauer, R. Kizilkaya, I. Zamulina // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2017. – V. 174. – P. 100–106.
14. Tobiszewski M., Namie?nik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources // *Environmental Pollution*. – 2012. – V. 162. – P. 110–119.
15. Wang X.S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particle-size fractions of urban topsoils // *Environmental Earth Sciences*. – 2013. – V. 70. – № 6. – P. 2855–2864.
16. Цибарт А.С., Геннадиев А.Н. Полициклические ароматические углеводороды в почвах: источники, поведение, индикационное значение (обзор) // *Почвоведение*. – 2013. – № 7. – С. 788–802.
17. Wilcke W. SYNOPSIS Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil – a review // *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. – 2000. – V. 163. – № 3. – P. 229–248.
18. Cetin B. Investigation of PAHs, PCBs and PCNs in soils around a Heavily Industrialized Area in Kocaeli, Turkey: Concentrations, distributions, sources and toxicological effects // *Science of The Total Environment*. – 2016. – V. 560. – P. 160–169.
19. Characterization, source apportionment, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Nanjing, China / J. Yang, F. Yu, Y. Yu, J. Zhang, R. Wang, M. Srinivasulu, V.I. Vasenev // *Journal of Soils and Sediments*. – 2017. – V. 17. – № 4. – P. 1116–1125.
20. Полициклические ароматические углеводороды в почвах Васильевского острова (Санкт-Петербург) / Е.Д. Лодыгин, С.Н. Чуков, В.А. Безносиков, Д.Н. Габов // *Почвоведение*. – 2008. – № 12. – С. 1494–1500.
21. Тюменская область. База данных показателей муниципальных образований. URL: <http://www.gks.ru/dbscripts/munst/munst71/DBInet.cgi> (дата обращения 05.10.2017).
22. Гусейнов А.Н. Экология города Тюмени: состояние, проблемы. – Тюмень: Издательская фирма «Слово», 2001. – 176 с.
23. Климат Тюмени. URL: <http://www.pogodaiklimat.ru/climate/28367.htm> (дата обращения 09.09.2017).
24. Физико-географическое районирование Тюменской области / под ред. Н.А. Гвоздецкого. – М.: Изд-во Московского ун-та, 1973. – 246 с.
25. Каретин Л.Н. Почвы Тюменской области. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. – 286 с.
26. Константинова Е.Ю. Разнообразие почв и техногенных почвоподобных образований города Тюмени как основа для эколого-геохимических исследований // *Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXI Международного симпозиума им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина*. – Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2017. – Т. I. – С. 754–755.
27. Константинова Е.Ю. Отражение трансформации ландшафтов городских территорий в морфологических особенностях профилей почв (на примере г. Тюмень) // *Ландшафтоведение: теория, методы, ландшафтно-экологическое обеспечение природопользования и устойчивого развития: материалы XII Международной ландшафтной конференции*. – Тюмень: Изд-во Тюменского государственного ун-та, 2017. – Т. 2. – С. 150–154.
28. МУ 2.1.7.730–99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. Методические указания (утв. Минздравом РФ 07.02.1999). – М.: Минздрав РФ, 1999.
29. Теория и практика химического анализа почв / под ред. Л.А. Воробьевой. – М.: ГЕОС, 2006. – 400 с.
30. Федоренко Н.Г., Медведева М.В. Методика исследования почв урбанизированных территорий. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2009. – 84 с.
31. МУК 4.1.1274–03. 4.1. Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, донных отложений и твердых отходов методом ВЭЖХ с использованием флуориметрического детектора. Методические указания (утв. Минздравом России 01.04.2003) // *Измерение массовой концентрации химических веществ люминесцентными методами в объектах окружающей среды: Сборник методических указаний*. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. – С. 244–267.
32. ISO 13877–2005. Soil Quality – Determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons – Method Using High-performance Liquid Chromatography. – 2005. – 20 p.
33. РД 52.10.556–95. Руководящий документ. Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси (утв. Росгидрометом 04.08.1995). – М.: Федеральная служба России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, 1996. – 49 с.
34. Dynamics of benzo[α]pyrene accumulation in soils under the influence of areotechnogenic emissions / S.N. Sushkova, T.M. Minkina, S.S. Mandzhieva, I.G. Deryabkina, G.K. Vasil'eva, R. Kizilkaya // *Eurasian Soil Science*. – 2017. – V. 50. – № 1. – P. 95–105.
35. Ярошук А.В., Максименко Е.В., Борисенко Н.И. Разработка методики извлечения бенз(а)пирена из почв // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Приложение*. – 2003. – № 9. – С. 44–46.
36. Yunker M.B., Perreault A., Lowe C.J. Source apportionment of elevated PAH concentrations in sediments near deep marine outfalls in Esquimalt and Victoria, BC, Canada: Is coal from an 1891 shipwreck the source? // *Organic Geochemistry*. – 2012. – V. 46. – P. 12–37.
37. New observations on PAH pollution in old heavy industry cities in northeastern China / N. Song, J. Ma, Y. Yu, Z. Yang, Y. Li // *Environmental Pollution*. – 2015. – V. 205. – P. 415–423.
38. Апарин Б.Ф., Сухачева Е.Ю. Классификация городских почв в системе российской и международной классификации почв // *Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева*. – 2015. – Вып. 79. – С. 53–72.
39. Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е. Полициклические ароматические углеводороды в городских почвах (Москва, Восточный округ) // *Почвоведение*. – 2011. – № 9. – С. 1114–1127.
40. Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination // *Applied Geochemistry*. – 1996. – V. 11. – P. 121–127.
41. Wang L., Xu X., Lu X. Composition, source and potential risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in vegetable soil from the suburbs of Xianyang City, Northwest China: a case study // *Environmental Earth Sciences*. – 2016. – V. 75. – № 1. – Article 56.
42. Ma J., Zhou Y. Soil pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons: a comparison of two Chinese cities // *Journal of Environmental Sciences*. – 2011. – V. 23. – № 9. – P. 1518–1523.
43. Gabov D.N., Beznosikov V.A., Kondratenok B.M., Yakovleva E.V. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the soils of technogenic landscapes // *Geochemistry International*. – 2010. – V. 48. – № 6. – P. 569–579.

Поступила 16.03.2018 г.

#### **Информация об авторах**

**Константинова Е.Ю.**, аспирант кафедры геоэкологии Института наук о Земле Тюменского государственного университета.

**Сушкова С.Н.**, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского института биологии Академии биологии и биотехнологии им. Д.И. Ивановского Южного федерального университета.

**Минкина Т.М.**, доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой почвоведения и оценки земельных ресурсов, главный научный сотрудник Академии биологии и биотехнологии им. Д.И. Ивановского Южного федерального университета.

**Антоненко Е.М.**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры почвоведения и оценки земельных ресурсов Академии биологии и биотехнологии им. Д.И. Ивановского Южного федерального университета.

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

**Хорошавин В.Ю.**, кандидат географических наук, доцент, директор Института наук о Земле Тюменского государственного университета.



UDC 631.423.4

## POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SOILS OF INDUSTRIAL AND RESIDENTIAL AREAS OF TYUMEN

**Elizaveta Yu. Konstantinova<sup>1</sup>,**

konstantliza@gmail.com

**Svetlana N. Sushkova<sup>2</sup>,**

terra\_rossa@mail.ru

**Tatiana M. Minkina<sup>2</sup>,**

tminkina@mail.ru

**Elena M. Antonenko<sup>2</sup>,**

antonenko1102@yandex.ru

**Alexandr O. Konstantinov<sup>3</sup>,**

konstantinov.alexandr72@gmail.com

**Vitaliy Yu. Khoroshavin<sup>1</sup>,**

purriver@mail.ru

<sup>1</sup> University of Tyumen,  
13, Chervishevskiy trakt street, Tyumen, 625008, Russia.

<sup>2</sup> Southern Federal University,  
194/1, Stachki avenue, Rostov-on-Don, 344090, Russia.

<sup>3</sup> Tyumen Industrial University,  
56, Volodarskogo street, Tyumen, 625000, Russia.

**The relevance** of the research is caused by the necessity to study the poorly investigated features of the priority polycyclic aromatic hydrocarbons accumulation in the urban topsoil of the city areas described by various functional purposes and industry.

**The main aim** of the research is qualitative and quantitative assessment of the topsoil contamination in the residential and industrial areas of the city according to the polycyclic aromatic hydrocarbons composition and content observation.

**Objects** of the research are urban topsoil undisturbed horizons (0–10 cm) of urban soils.

**Methods:** soil sampling; methods for determining physical and chemical properties of soils, extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons by saponification, high-performance liquid chromatography with fluorimetric detection using 1260 Infinity device made by Agilent (USA), statistical methods, calculation of diagnostic ratios of polycyclic aromatic hydrocarbons, hygienic and geochemical parameters.

**The results.** The contents of 12 priority polycyclic aromatic hydrocarbons were determined in anthropogenically altered soils: naphthalene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene, benzo[ghi]perylene. A wide variability of their content in urban topsoils is shown. It has been established that the increased contents of benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene and benzo[ghi]perylene determine soil contamination in the residential area, and fluorene, phenanthrene, benzo[a]anthracene and benzo[k]fluoranthene – in the soils of industrial areas. It was revealed that, on average, the total content of polycyclic aromatic hydrocarbons is twice higher in the soils of the residential area than in the soils of industrial areas. This is due to both the physical and chemical properties of soils, and the duration and intensity of anthropogenic impact. An integrated assessment of pollution showed a dangerous level of soil pollution in the residential area, moderately dangerous – in the Antipinsky Refinery impact area and the permissible – in the CHP-2 plant impact area.

### Key words:

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), low molecular weight and high molecular weight PAH, urban soils, contamination, pollution, sources, functional areas.

The reported research was funded by Russian Foundation for Basic Research within the scientific project № 17–35–50055 mol\_nr.

### REFERENCES

1. Biache C., Mansuy-Huault L., Faure P. Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, vol. 267, pp. 31–39. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.036.
2. Yan B., Abrajano T.A., Bopp R.F., Chaky D.A., Benediet L.A., Chillrud S.N. Molecular Tracers of Saturated and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Inputs into Central Park Lake, New York City. *Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, no. 18, pp. 7012–7019. DOI: 10.1021/es0506105.
3. Morillo E., Romero A.S., Maqueda C., Madrid L., Ajmone-Marsan F., Grčman H., Davidson C.M., Hursthouse A.S., Villaver-

- de J. Soil pollution by PAHs in urban soils: a comparison of three European cities. *Journal of Environmental Monitoring*, 2007, no. 9, pp. 1001–1008. DOI: 10.1039/B705955H.
4. Cao H., Chao S., Qiao L., Jiang Y., Zeng X., Fan X. Urbanization-related changes in soil PAHs and potential health risks of emission sources in a township in Southern Jiangsu, China. *Science of the Total Environment*, 2017, vol. 575, pp. 692–700. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.09.106.
  5. Peng C., Ouyang Z., Wang M., Chen W., Li X., Crittenden J.C. Assessing the combined risks of PAHs and metals in urban soils by urbanization indicators. *Environmental Pollution*, 2013, vol. 178, pp. 426–432. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.03.058.
  6. Kostyleva N.V., Racheva N.L. *Kharakteristiki zagryaznyayushchikh veshchestv iz razdela «III. Dlya pochv» «Perechnya zagryaznyayushchikh veshchestv, v otnoshenii kotorykh primenyayutsya mery gosudarstvennogo regulirovaniya v oblasti okhrany okruzhayushchey sredy», utverzhennogo rasporyazheniem Pravitelstva Rossiyskoy Federatsii ot 08.07.2015 g. № 1316-r* [Characteristics of pollutants from the section «III. For soils» of the «List of pollutants subject to measures of state regulation in the field of environmental protection», approved by the decree of the Government of the Russian Federation of 08.07.2015 No. 1316-r]. Perm, UralNII «Ekologiya» Publ., 2017. 107 p.
  7. Yan J., Wang L., Fu P.P., Yu H. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. *Mutation research*, 2004, vol. 557, no. 1, pp. 99–108. DOI: 10.1016/j.mrgentox.2003.10.004.
  8. Postanovlenie Glavnogo gosudarstvennogo sanitarnogo vracha Rossiyskoy Federatsii ot 23.01.2006 № 1 «O vvedenii v deystvie gigienicheskikh normativov GN 2.1.7.2041–06» (Registratsionny № 7470 ot 7 fevralya 2006 g.) [Decision of the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation of January 23, 2006 no. 1 «On the implementation of hygiene standards of GN 2.1.7.2041–06» (Registration no. 7470 of February 7, 2006)]. *Byulleten normativnykh aktov federalnykh organov ispolnitelnoy vlasti*, 2006. no. 10, pp. 71–76.
  9. Gennadiev A.N., Pikovskiy Yu.I., Chernyanskiy S.S., Alekseeva T.A., Kovach R.G. Forms of polycyclic aromatic hydrocarbons and factors of their accumulations in soils affected by technogenic pollution (Moscow Oblast). *Pochvovedenie*, 2004, no. 7, pp. 804–818. In Rus.
  10. Sushkova S., Minkina T., Deryabkina (Turina) I., Mandzhieva S., Zamulina I., Bauer T., Vasilyeva G., Antonenko E., Rajput V., Kizilkaya R. Features of accumulation, migration, and transformation of benzo[a]pyrene in soil-plant system in a model condition of soil contamination. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, vol. 18, no. 6, pp. 2361–2367. DOI: 10.1007/s11368-016-1634-8.
  11. Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A. Effects of anthropopressure and soil properties on the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the upper layer of soils in selected regions of Poland. *Applied Geochemistry*, 2009, vol. 24, no. 10, pp. 1918–1926. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2009.07.005.
  12. Sushkova S., Minkina T., Deryabkina (Turina) I., Mandzhieva S., Zamulina I., Bauer T., Vasilyeva G., Antonenko E., Rajput V. Influence of PAH contamination on soil ecological status. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, vol. 18, no. 6, pp. 2368–2378. DOI: 10.1007/s11368-017-1755-8.
  13. Sushkova S., Minkina T., Turina I., Mandzhieva S., Bauer T., Kizilkaya R., Zamulina I. Monitoring of benzo[a]pyrene content in soils under the effect of long-term technogenic pollution. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, vol. 174, pp. 100–106. DOI: 10.1016/j.gexplo.2016.02.009.
  14. Tobiszewski M., Namie?nik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 2012, vol. 162, pp. 110–119. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.10.025.
  15. Wang X.S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particle-size fractions of urban topsoils. *Environmental Earth Sciences*, 2013, vol. 70, no. 6, pp. 2855–2864. DOI: 10.1007/s12665-013-2346-7.
  16. Tsi bart A.S., Gennadiev A.N. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: Sources, behavior, and indication significance (a review). *Pochvovedenie*, 2013, no. 7, pp. 788–802. In Rus. DOI: 10.7868/S0032180X13070125.
  17. Wilcke W. SYNOPSIS Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil – a Review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2000, vol. 163, no. 3, pp. 229–248. DOI: 10.1002/1522-2624(200006)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6.
  18. Cetin B. Investigation of PAHs, PCBs and PCNs in soils around a Heavily Industrialized Area in Kocaeli, Turkey: Concentrations, distributions, sources and toxicological effects. *Science of the Total Environment*, 2016, vol. 560, pp. 160–169. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.04.037.
  19. Yang J., Yu F., Yu Y., Zhang J., Wang R., Srinivasulu M., Vasenev V.I. Characterization, source apportionment, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Nanjing, China. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 1116–1125. DOI: 10.1007/s11368-016-1585-0.
  20. Lodygin E.D., Chukov S.N., Beznosikov V.A., Gabov D.N. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Vasilievsky Island (St. Petersburg). *Pochvovedenie*, 2008, no. 12, pp. 1494–1500. In Rus.
  21. *Tyumenskaya oblast. Baza dannykh pokazatelei munitsipalnykh obrazovaniy* [Tyumen region. Database of indicators of municipalities]. Available at: <http://www.gks.ru/dbscripts/munst/munst71/DBinet.cgi> (accessed 05 October 2017).
  22. Guseinov A.N. *Ekologiya goroda Tyumeni: sostoyanie, problemy* [Ecology of Tyumen: state, problems]. Tyumen, Slovo Publ., 2001. 176 p.
  23. *Klimat Tyumeni* [Climate of Tyumen]. Available at: <http://www.pogodaiklimat.ru/climate/28367.htm> (accessed 09 September 2017).
  24. Gvozdetkiy N.A. *Fiziko-geograficheskoe rayonirovanie Tyumenskoy oblasti* [Physico-geographical regionalization of the Tyumen region]. Moscow, Moscow State University Publ., 1973. 246 p.
  25. Karetin L.N. *Pochvy Tyumenskoy oblasti* [The soils of the Tyumen region]. Novosibirsk, Nauka SB Publ., 1990. 289 p.
  26. Konstantinova E.Yu. Raznoobrazie pochv i tekhnogennykh pochvopodobnykh obrazovaniy goroda Tyumeni kak osnova dlya ekologo-geokhimicheskikh issledovaniy [Variety of soils and technogenic soil-like formations of the city of Tyumen as a basis for ecological and geochemical research]. *Problemy geologii i osvoeniya nedr. Trudy XXI Mezhduнародного simpoziuma im. Akademika M.A. Usova studentov i molodykh uchennykh, posvyashchennogo 130-letiyu so dnya rozhdeniya professor M.I. Kuchina* [Problems of Geology and Sub-surface Development. Proc. of the 21<sup>st</sup> International Scientific Symposium of students, Postgraduates and young Scientists devoted to the 130<sup>th</sup> Anniversary of birth of M. Kuchin]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ., 2017. P. I, pp. 754–755.
  27. Konstantinova E.Yu. Urban landscapes change reflection in morphological features of soils profiles (case study of Tyumen). *Landscape science: theory, methods, landscape-ecological support of land use and sustainable development. Proc. of the XII International landscape conference*. Tyumen, University of Tyumen Press, 2017. Vol. 2, pp. 150–154. In Rus.
  28. *MU 2.1.7.730–99. Gigienicheskaya otsenka kachestva pochvy naselennykh mest. Metodicheskie ukazaniya* [Hygienic assessment of soil quality in populated areas. Methodical instructions] (approved by the Ministry of Health of the Russian Federation on 07 February 1999). Moscow, Ministry of Health of the Russian Federation, 1999.
  29. Vorobeva L.A. *Teoriya i praktika khimicheskogo analiza pochv* [Theory and practice of soils chemical analysis]. Moscow, GEOS Publ., 2006. 400 p.

30. Fedorets N.G., Medvedeva M.V. *Metodika issledovaniya pochv urbanizirovannykh territorii* [Technique of studying soils of urbanized territories]. Petrozavodsk, Karelian Research Centre RAS Publ., 2009. 84 p.
31. MUK 4.1.1274–03. 4.1. Metody kontrolya. Khimicheskie faktory. Izmerenie massovoy doli benz (a) pirena v probakh pochv, gruntov, donnykh otlozheniy i tverdykh otkhodov metodom VEZhKh s ispolzovaniem fluorimetricheskogo detektora. Metodicheskie ukazaniya [Measurement of the mass fraction of benzo [a] pyrene in samples of soils, soils, bottom sediments and solid wastes by HPLC using a fluorimetric detector. Methodological instructions]. *Izmerenie massovoy kontsentratsii khimicheskikh veshchestv lyuminestsentnymi metodami v obektakh okruzhayushchei sredy* [Measurement of mass concentration of chemicals by luminescent methods in environmental objects]. Moscow, Federalny tsentr gossanepidnadzora Minzdrava Rossii Publ., 2003. pp. 220–243.
32. ISO 13877–2005. *Soil Quality – Determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons – Method Using High-performance Liquid Chromatography*. 2005. 20 p.
33. RD 52.10.556–95. *Rukovodyashchiy dokument. Metodicheskie ukazaniya. Opredelenie zagryaznyayushchikh veshchestv v probakh morskikh donnykh otlozhenii i vzvesi* [Guidance document. Methodical instructions. Determination of pollutants in samples of marine sediments and suspended matter] (approved by Rosgidromet on 04 August 1995) (revised as 03 April 2014). Moscow, Federal Service of Russia for Hydrometeorology and Environmental Monitoring Publ., 1996. 49 p.
34. Sushkova S.N., Minkina T.M., Mandzhieva S.S., Deryabkina I.G., Vasil'eva G.K., Kizilkaya R. Dynamics of benzo[ $\alpha$ ]pyrene accumulation in soils under the influence of aerotechnogenic emissions. *Eurasian Soil Science*, 2017, vol. 50, no. 1, pp. 95–105. DOI: 10.1134/S1064229317010148.
35. Yaroshchuk A.V., Maksimenko E.V., Borisenko N.I. Razrabotka metodiki izvlecheniya benz (a) pirena iz pochv [Development of a technique for extracting benzo [a] pyrene from soils]. *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskii region. Natural Sciences. Prilozhenie*, 2003, no. 9, pp. 44–46.
36. Yunker M.B., Perreault A., Lowe C.J. Source apportionment of elevated PAH concentrations in sediments near deep marine outfalls in Esquimalt and Victoria, BC, Canada: Is coal from an 1891 shipwreck the source? *Organic Geochemistry*, 2012, vol. 46, pp. 12–37. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2012.01.006.
37. Song N., Ma J., Yu Y., Yang Z., Li Y. New observations on PAH pollution in old heavy industry cities in northeastern China. *Environmental Pollution*, 2015, vol. 205, pp. 415–423. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.07.005.
38. Aparin B.F., Sukhacheva E.Yu. Classification of urban soils in Russian soil classification system and international classification of soils. *Dokuchaev Soil Bulletin*, 2015, vol. 79, pp. 53–72. In Rus.
39. Nikiforova E.M., Kosheleva N.E. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils (Moscow, Eastern District). *Pochvovedenie*, 2011, no. 9, pp. 1114–1127. In Rus.
40. Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Applied Geochemistry*, 1996, vol. 11, pp. 121–127. DOI: 10.1016/0883-2927(95)00076-3.
41. Wang L., Xu X., Lu X. Composition, source and potential risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in vegetable soil from the suburbs of Xianyang City, Northwest China: a case study. *Environmental Earth Sciences*, 2016, vol. 75, no. 1, art. 56. DOI: 10.1007/s12665-015-4853-1.
42. Ma J., Zhou Y. Soil pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons: A comparison of two Chinese cities. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, vol. 23, no. 9, pp. 1518–1523. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60592-X.
43. Gabov D.N., Beznosikov V.A., Kondratenok B.M., Yakovleva E.V. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the soils of technogenic landscapes. *Geochemistry International*, 2010, vol. 48, no. 6, pp. 569–579. DOI: 10.1134/S0016702910060042.

Received: 16 March 2018.

#### Information about the authors

**Elizaveta Yu. Konstantinova**, postgraduate, University of Tyumen.

**Svetlana N. Sushkova**, Cand. Sc., senior researcher, Southern Federal University.

**Tatiana M. Minkina**, Dr. Sc., professor, head of the department, Southern Federal University.

**Elena M. Antonenko**, Cand. Sc., senior researcher, Southern Federal University.

**Alexandr O. Konstantinov**, specialist, Tyumen Industrial University.

**Vitaliy Yu. Khoroshavin**, Cand. Sc., associate professor, director, University of Tyumen.

УДК 539.232:543.429.23

## МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА (ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ)

Живулин Владимир Евгеньевич<sup>1,2</sup>,  
zhivulinve@mail.ru

Жеребцов Дмитрий Анатольевич<sup>2</sup>,  
zherebtsov\_da@yahoo.com

Песин Леонид Абрамович<sup>1</sup>,  
pesinla@mail.ru

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет,  
Россия, 454080, г. Челябинск, пр. им. Ленина, 69.

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет (научно-исследовательский университет),  
Россия, 454080, г. Челябинск, пр. им. Ленина, 76.

**Актуальность** исследования обусловлена важностью разработки и совершенствования методов синтеза наноматериалов на основе углерода. Синтез и исследование свойств цепочечного углерода представляет фундаментальный интерес для экспериментальной проверки соответствия многочисленных моделей одномерных структур реальному физическому объекту. Химическая обработка поливинилиденфторида в жидкой дегидрофторированной среде позволяет получить на поверхности полимера обогащенный углеродом слой. В нём имеются цепи различной протяжённости, состоящие из атомов углерода, связанных либо двойными, либо чередованием одинарных и тройных связей. Теоретические расчеты предсказывают полупроводниковый тип проводимости такого материала, что делает его интересным для использования в области микро- и наноэлектроники.

**Цель исследования:** выявить изменения молекулярного состава поливинилиденфторида в результате химического дегидрофторирования и последующего хранения при обычном и пониженном давлении воздуха.

**Объект:** химически дегидрофторированная пленка поливинилиденфторида.

**Методы:** инфракрасная спектроскопия.

**Результаты.** При химическом дегидрофторировании поливинилиденфторида происходит формирование фторзамещённых полиеновых фрагментов, а также сопряженных двойных и тройных углерод-углеродных связей. Присоединение к углеродной цепи гидроксильных групп, содержащихся в воде, компонентах дегидрофторированной смеси и атмосферном воздухе, препятствует образованию сопряженных углерод-углеродных связей. Сушка при пониженном давлении образцов, дегидрофторированных в жидкой среде, способствует образованию более протяжённых фрагментов цепей, в которых атомы углерода соединены между собой кратными связями. Наблюдаемый при этом рост ИК поглощения тройных углерод-углеродных связей в области 2050–2100 см<sup>-1</sup> наиболее очевидно демонстрирует возникновение карбиноподобного атомного упорядочения полиинового типа.

### Ключевые слова:

Поливинилиденфторид (ПВДФ), ИК-спектроскопия, химическое дегидрофторирование, карбиноподобный углерод, сушка при пониженном давлении.

### Введение

В последние годы большое количество работ посвящено синтезу и изучению новых материалов на основе углерода (графены, углеродные нанотрубки, фуллерены) [1–7]. Интерес к новым углеродным материалам обусловлен их уникальными физическими и химическими свойствами, перспективными для использования в научных и технических целях. Актуальной научной проблемой продолжает оставаться синтез и исследование свойств углеродных структур пониженной размерности, содержащих цепочечные фрагменты [8–17]. В этой связи представляет интерес гипотеза о возможности существования одномерной модификации химически чистого углерода – карбина [8]. Идеальный карбин предполагается состоящим из линейных углеродных цепей, в которых соседние атомы соединены между собой либо двойными, либо чередованием тройных и одинарных связей. Цепи должны быть упакованы в кристаллы за счет ван-дер-ваальсовских сил. Теоретические расчеты пред-

сказывают, что такие углеродные объекты должны обладать полупроводниковыми свойствами [9]. Существуют различные, зачастую противоречивые структурные модели карбиновых цепей и их взаимного упорядочения [9, 14]. Обнаружение кристаллического карбина в природных минералах [10] вселяет надежду реализации условий его синтеза и в лабораторных условиях.

Тем не менее до настоящего времени идеальных кристаллов карбина синтезировать не удалось. В продуктах синтеза, называемых карбиноидами, присутствуют наноразмерные фрагменты линейно полимеризованного углерода, как и огромное количество дефектов (неуглеродные включения, межцепочечные шивки и т. д.) [9]. Такой вид углерода был впервые синтезирован в Институте элементарноорганических соединений АН СССР им. А.Н. Несмеянова в 1960 г. [11].

Одним из направлений синтеза цепочечных углеродных наноструктур является карбонизация цепочечных полимеров, имеющих углеродный скелет,



например, поливинилиденфторида (ПВДФ). ПВДФ и сам по себе обладает рядом полезных свойств, благодаря которым он находит широкое применение в мембранных технологиях [18], электронике, медицине, акустике и т. д. [9, 19]. Его молекулы представляют собой углеродные цепи, к каждому атому которых попеременно присоединены по два атома фтора и водорода. Имеется три основных типа конформации цепей:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  [19]. В ходе промышленного производства не удается получить ПВДФ с одним типом цепей. В зависимости от преобладающего конформационного типа полимерный материал может обладать различными свойствами. Например, при доминировании цепей  $\beta$ -типа (плоский зигзаг) полимер обладает пьезоэлектрическими свойствами. В ПВДФ, как правило, сосуществуют кристаллические и аморфные области.

Известны два основных способа карбонизации ПВДФ – радиационный (облучение квантами и бомбардировка микрочастицами различных энергий) [20–28] и химический [9, 29–34]. ПВДФ содержит одинаковое количество атомов фтора и водорода, которые способны отделяться от углеродного скелета в виде фтористого водорода в результате радиационного или химического воздействия. Это позволяет проводить глубокую карбонизацию ПВДФ, не разрушая углерод-углеродные связи. Последние, освободившись от фтора и водорода, соединяются между собой и образуют цепочечные структуры либо с двойными (поликумулены), либо с чередующимися одинарными и тройными (полиины) связями [9], а также межцепочечные сшивки.

Наиболее продуктивным способом глубокой карбонизации ПВДФ, который позволяет произвести модификацию достаточно большого количества полимера без создания специальных условий, является химическая карбонизация [9, 29–34]. Согласно известной модели химической карбонизации, под влиянием жидкой дегидрофторирующей среды фтор и водород в равных количествах отсоединяются от углеродного каркаса и удаляются в виде молекул фтористого водорода [9]. К настоящему времени выявлены некоторые характерные свойства большого количества продуктов химической карбонизации ПВДФ [31, 35]. Изучены и описаны закономерности, происходящие при химическом синтезе карбиноидов, проведена оценка глубины проникновения дегидрофторирующей смеси в частично кристаллическую плёнку ПВДФ, показано, что с увеличением продолжительности дегидрофторирования доля обогащённого углеродом слоя увеличивается. Проводимость карбонизованного слоя выше, чем у его полимерной основы [36], что имеет перспективу для синтеза проводящих или/и полупроводниковых нанополенок на эластичной и прозрачной диэлектрической подложке для микро-, нано- и опто- и акустоэлектронных устройств.

Исследование методами ЯМР- и ИК-спектроскопии [37] показало, что увеличение продолжительности воздействия дегидрофторирующей смеси приводит, несмотря на синхронное и монотон-

ное уменьшение числа  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CF}_2$ -групп, к росту отношения количества протонов к количеству ядер фтора в продуктах химической карбонизации ПВДФ. Это связано с интенсивным протеканием реакции нуклеофильного замещения атомов фтора гидроксильными группами, содержащимися в компонентах смеси и атмосферном воздухе. Данный эффект препятствует формированию кратных углерод-углеродных связей, характерных для карбиноидных структур. В данной работе нами сделана попытка уменьшить скорость присоединения ОН-групп к углеродному скелету за счёт помещения карбонизированных образцов в камеру с пониженным давлением воздуха и увеличить за счёт этого концентрацию в них двойных и тройных углерод-углеродных связей.

#### Синтез образцов и методика измерений

Проба ПВДФ марки Ф-2МЭ толщиной 20 мкм (образец 1) была любезно предоставлена ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург. Химическая карбонизация двух плёночных образцов проводилась по методике, описанной в [29]. Дегидрофторирующая смесь состояла из 1 объёмной части насыщенного раствора едкого кали в этаноле и 9 объёмных частей химически чистого ацетона. Для её приготовления в стеклянную колбу наливали 10 мл этилового спирта и добавляли 3 г едкого кали. Перемешивание производилось при помощи магнитной мешалки. Далее к получившемуся насыщенному раствору КОН в этаноле добавляли 90 мл ацетона. Полученная смесь в течение 30 минут перемешивалась до приобретения равномерно коричневого цвета. Перед помещением плёнок ПВДФ в смесь их промывали в ультразвуковой ванне последовательно в дистиллированной воде и ацетоне в течение 30 минут. Под воздействием ацетона плёнки набухали, что впоследствии способствовало более эффективному проникновению смеси в объём полимера и его карбонизации. Продолжительность дегидрофторирования отсчитывалась с момента погружения образцов в смесь и составляла 20 и 40 мин (далее, соответственно, образцы 2 и 3). После изъятия образцов из смеси они снова промывались в ацетоне и дистиллированной воде. Отмытые образцы сушились на воздухе в течение 2 часов, после чего регистрировались спектры ИК-поглощения. Регистрация ИК-спектров производилась с помощью спектрометра фирмы Shimadzu IRAffinity-1 в геометрии на пропускание в интервале волновых чисел  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Затем образцы помещались под вакуумный колпак и хранились в условиях пониженного давления ( $\sim 2$  торр) в течение 24 часов при комнатной температуре. После извлечения образцов из-под колпака на воздух производилась повторная регистрация ИК-спектров. Таким образом, было получено по 2 спектра ИК поглощения для каждого из дегидрофторированных образцов: первый – спустя 2 часа после синтеза, второй – после вакуумной сушки в течение 24 часов.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены ИК-спектры некарбонизированной плёнки (образца 1) и образца 3 спустя 2 часа после промывки от дегидрофторирующей смеси и после его выдержки при пониженном давлении. Наличие во всех представленных спектрах пиков поглощения 840 и 880  $\text{см}^{-1}$ , характерных для  $\beta$ -формы ПВДФ, свидетельствует об отсутствии конформационных превращений непрореагировавшей с дегидрофторирующей смесью части полимерного вещества. Слабые пики вблизи 600–615 и 750–770  $\text{см}^{-1}$  характеризуют наличие в исходном образце небольшого количества неупорядоченных цепей  $\alpha$ -конформации. Дегидрофторирование и промывка вызывают сильный рост поглощения в областях, характерных для ИК спектра воды в жидком состоянии [38] и гидроксильных групп, что, по-видимому, обусловлено гигроскопичностью карбонизированного слоя полимера. Выдержка образца 3 при пониженном давлении приводит к уменьшению поглощения, связанного с валентными, деформационными и либрационными колебаниями воды в частотных интервалах, соответственно, 2600–3800, 1500–1800 и 400–800  $\text{см}^{-1}$ . Заметное уменьшение поглощения в интервале 400–520  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует об убыли концентрации  $\text{CF}_2$  и  $\text{CH}_2$  групп вследствие дегидрофторирования. Уменьшение количества  $\text{CH}_2$  групп проявляется также в изменении соотношения двух пиков при 2978 и 3020  $\text{см}^{-1}$ , связанных, соответственно, с симметричными и антисимметричными колебаниями  $\text{CH}_2$  групп.

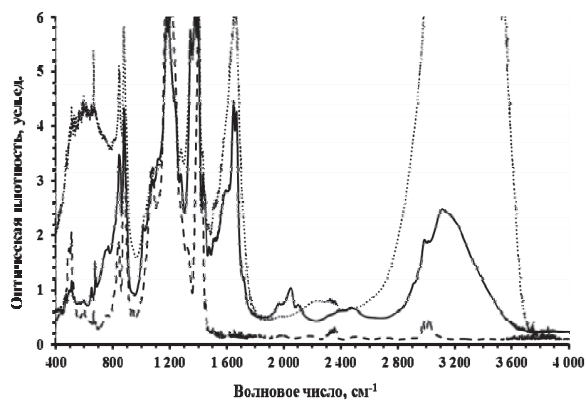


Рис. 1. ИК-спектры исходной плёнки ПВДФ (образец 1, штриховая линия) и образца 3 до и после его сушки при пониженном давлении (соответственно, пунктирная и сплошная линии)

Fig. 1. IR spectra of a pristine PVDF film (sample 1, dashed line) and a sample 3 before and after its drying under reduced pressure (relatively, dotted and solid lines)

Особый интерес представляет появление в результате выдержки образца 3 при пониженном давлении спектральных пиков и полос, отсутствующих в ИК спектре исходного ПВДФ. Узкие пики с центрами при 652 и 679  $\text{см}^{-1}$ , хотя и близки по положению к частотам деформационных колебаний

$\text{CF}_2$  групп в ПВДФ  $\gamma$ -типа [19], таковыми не являются вследствие отсутствия в спектре пика при 723  $\text{см}^{-1}$ . Пик вблизи 3110  $\text{см}^{-1}$ , скорее всего, характеризует колебания  $\text{CH}$  связей в ароматических структурах, образующихся при сшивках частично дегидрофторированных полимерных цепей. Однако самые существенные изменения формы спектров происходят в интервалах 1450–1800 и 1850–2250  $\text{см}^{-1}$ . На рис. 2, 3 в этих частотных диапазонах представлены фрагменты спектров исходного образца 1 и образцов 2, 3 после выдержки при пониженном давлении.

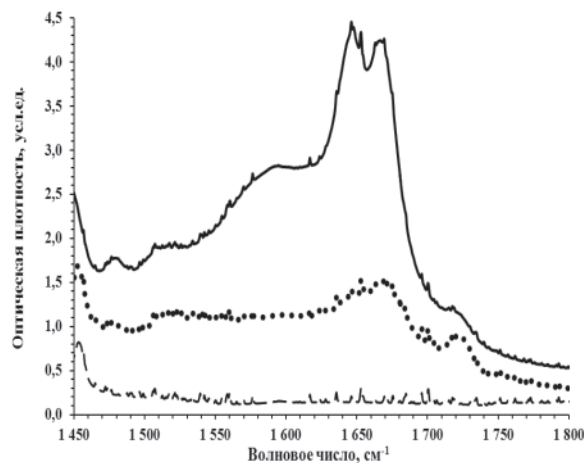
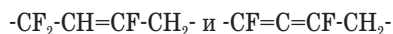


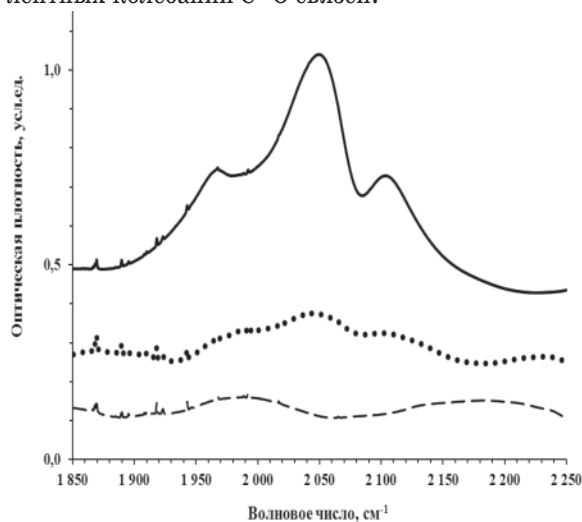
Рис. 2. ИК-спектры исходной плёнки ПВДФ (образец 1, штриховая линия) и образцов 2 (пунктир) и 3 (сплошная линия) после их сушки при пониженном давлении в диапазоне частот, характерных для колебаний двойных связей

Fig. 2. IR spectra of a pristine PVDF film (sample 1, dashed line) and samples 2 (dots) and 3 (solid line) after their drying under reduced pressure in the double bonds oscillations frequency range

Следует подчеркнуть, что выяснение химической структуры карбиноидных фрагментов на основе данных ИК-спектроскопии в настоящее время довольно неоднозначно [9]. В интервале 1450–1800  $\text{см}^{-1}$  дегидрофторирование ПВДФ приводит к появлению сложной полосы поглощения, состоящей, по меньшей мере, из шести спектральных особенностей. Широкая линия с центром вблизи 1600  $\text{см}^{-1}$  может быть ассоциирована с сопряжёнными  $\text{C}=\text{C}$  связями, появляющимися в продуктах реакции вследствие неполного или межцепочечного дегидрофторирования, либо с побочными реакциями сшивок, нуклеофильного замещения или присоединения. При близких к 1600  $\text{см}^{-1}$  частотах могут давать вклад в поглощение также колебания  $=\text{C}=\text{C}=\text{C}$  связей в поликумуленовых фрагментах [9]. Слабые линии вблизи 1480 и 1510  $\text{см}^{-1}$  могут иметь причиной колебания ароматического кольца [39]. Однако мы не исключаем и возможного поглощения ИК-излучения вследствие колебаний фторзамещённых полиеновых фрагментов с наличием и отсутствием атома водорода:



Самая интенсивная линия с центром вблизи  $1645 \text{ см}^{-1}$  возникает, скорее всего, вследствие деформационных колебаний остаточных молекул воды или гидроксильных групп, связанных с углеродным скелетом [38], однако нельзя исключить и возможный вклад валентных колебаний двойной связи в ароматическом кольце [39]. Близкая к ней линия около  $1666 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, обусловлена валентными колебаниями двойной связи в алкенах типа  $\text{HRC}=\text{CR}'\text{H}$  [39]. Линия поглощения с центром около  $1720 \text{ см}^{-1}$  появляется в результате валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  связей.



**Рис. 3.** ИК-спектры исходной плёнки ПВДФ (образец 1, штриховая линия) и образцов 2 (пунктир) и 3 (сплошная линия) после их выдержки при пониженном давлении в диапазоне частот, характерных для колебаний тройных связей

**Fig. 3.** IR spectra of a pristine PVDF film (sample 1, dashed line) and samples 2 (dots) and 3 (a solid line) after their drying under reduced pressure in the triple bonds oscillations frequency range

В интервале  $1850\text{--}2250 \text{ см}^{-1}$  наблюдается спектральная структура, состоящая из трёх линий с центрами вблизи  $1970$ ,  $2050$  и  $2100 \text{ см}^{-1}$ . Первая линия, скорее всего, связана с колебаниями  $\text{C}=\text{C}$  связей поликумуленовых фрагментов [11, 40]. Вторая, самая интенсивная, и третья соответствуют валентным колебаниям тройных связей [9, 11, 40], однозначно демонстрируя наличие карбиноподобного атомного упорядочения в образцах 2 и 3. Отличающиеся частотные положения этих двух ли-

ний могут объясняться различиями в протяжённости полииновых фрагментов, однако, более вероятно, различной локализацией тройной связи – либо вблизи края, либо в средней части фрагмента.

#### Заключение и выводы

Проведённые нами эксперименты показали, что взаимодействие ПВДФ с дегидрофторировущей смесью приводит к формированию на поверхности плёнки обогащённого углеродом слоя. Этот слой в отличие от плёнки исходного полимера обладает высокой гигроскопичностью, поэтому даже после двухчасового высушивания карбонизированных образцов в условиях обычного атмосферного давления ИК-спектры демонстрируют наличие в плёнках жидкой воды. В работе [32] показано, что увеличение продолжительности химического воздействия увеличивает толщину дегидрофторированного слоя. Поэтому в образце 3 воды остаётся больше, чем в образце 2.

Данные ИК-спектроскопии также свидетельствуют о том, что в результате отсоединения атомов фтора и водорода при дегидрофторировании происходит формирование фторзамещённых полииновых фрагментов, а также сопряжённых двойных и тройных углерод-углеродных связей. Присоединение к углеродной цепи гидроксильных групп, содержащихся в воде, компонентах дегидрофторировущей смеси и атмосферном воздухе, препятствует образованию сопряжённых углерод-углеродных связей. Вблизи  $3000 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются изменения формы спектров, характерные для колебаний  $\text{C-H}$  связей в ароматическом кольце, что, вероятнее всего, связано с процессами сшивки карбонизированных участков соседних углеродных цепей.

Выдержка образцов при пониженном давлении способствует эффективному удалению воды и, соответственно, гидроксильных групп, образованию более протяжённых фрагментов цепей, в которых атомы углерода соединены между собой кратными связями. Наблюдаемый при этом рост ИК поглощения тройных углерод-углеродных связей в области  $2050\text{--}2100 \text{ см}^{-1}$ , наиболее очевидно, демонстрирует возникновение карбиноподобного атомного упорядочения полиинового типа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО «Красноярский государственный педагогический университет имени В.П. Астафьева» (грант № 121/05/П по теме «Модификация молекулярного строения химически карбонизированных ПВДФ при старении»).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Freitas A., Azevedo S., Kaschny J.R. Structural and electronic properties of linear carbon chains encapsulated by flattened nanotubes // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2016. – V. 84. – P. 444–453.
2. 2D-ordered kinked carbyne chains: DFT modeling and Raman characterization / E.A. Buntov, A.F. Zatsepin, M.B. Guseva, Yu.S. Ponomov // *Carbon*. – 2017. – V. 117. – P. 271–278.
3. Linear carbon chains inside multi-walled carbon nanotubes: Growth mechanism, thermal stability and electrical properties / Cheon-Soo Kang, Kazunori Fujisawa, Yong-Il Ko, Hiroyuki Mura-
4. matsu, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Hee Jou Kim, Daun Lim, Jin Hee Kim, Yong Chae Jung, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Yoong Ahm Kim // *Carbon*. – 2016. – V. 107. – P. 217–224.
5. Linear carbon chains encapsulated in multiwall carbon nanotubes: Resonance Raman spectroscopy and transmission electron microscopy studies / N.F. Andrade, T.L. Vasconcelos, C.P. Gouvêa, B.S. Archanjo, C.A. Achete, Y.A. Kim, M. Endo, C. Fantini, M.S. Dresselhaus, A.G. Souza Filho // *Carbon*. – 2015. – V. 90. – P. 172–180.
6. Ковригин Д.А., Никитенкова С.П. Равновесное распределение энергии волн в цепочке карбина // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58. – № 3. – С. 595–604.



6. Рентгеноэлектронное исследование механизма получения карбина в наномодифицированном поливинилоном спирте / И.Н. Шабанова, В.А. Трапезников, Н.С. Теребова, Г.В. Сапожников // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – № 7 – С. 1442–1444.
7. Семенов А.П., Семенова И.А., Смирнягина Н.Н. Твердофазный синтез покрытий карбина в условиях термодинамического воздействия интенсивным электронным пучком // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – № 3 – С. 143–145.
8. Эмиссионные свойства линейно-цепочечного углерода / Ю.Е. Праздников, А.Д. Божко, М.Б. Гусева, Н.Д. Новиков // Вестник Московского университета, Серия 3. Физика. Астрономия. – 2004. – № 5. – С. 37–41.
9. Heimann R.B., Evsyukov S.E., Kavan L. Carbyne and carbynoid structures. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. – 446 p.
10. Природный монокристаллический альфа-карбин / Ю.В. Шумилова, Т.Г. Данилова, М.В. Горбунов, С.И. Исаенко // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 436. – № 3. – С. 394–396.
11. Сладков А.М. Карбин – третья аллотропная форма углерода. – М.: Наука, 2003. – 151 с.
12. Cluster-beam deposition and in situ characterization of carbyne-rich carbon films / L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89 (285506). – 4 p.
13. Chemical and thermal stability of carbyne-like structures in cluster-assembled carbon films / C.S. Casari, Li Bassi, L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, G. Bongiorno, C.E. Bottani, P. Milani // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69 (075422). – 7 p.
14. Luo W., Windl W. First principles study of the structure and stability of carbinenes // Carbon. – 2009. – V. 47. – P. 367–383.
15. Шахова И.В., Беленков Е.А. Структура карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 11. – С. 2265–2272.
16. Шахова И.В., Беленков Е.А. Моделирование процесса карбонизации CFH-полимеров // Вестник Челябинского государственного университета. – 2009. – Вып. 5. – № 24 (162). – С. 5–12.
17. Шахова И.В., Беленков Е.А. Модельное исследование структуры карбиноидных материалов // Вестник Челябинского государственного университета. – 2010. – Вып. 7. – № 12 (193). – С. 33–40.
18. Progress in the production and modification of PVDF membranes / Liu Fu, H.N. Awanis, Liu Yutie, M.R. Moghareh Abed, K. Li // Journal of Membrane Science. – 2011. – V. 375. – P. 1–27.
19. Кочервинский В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе // Успехи химии. – 1996. – Т. 65 (10). – С. 936–987.
20. Duca M.D., Plosceanu C.L., Pop T. Effect of X-rays on poly (vinylidene fluoride) in X-ray photoelectron spectroscopy // Journal of Applied Polymer Science. – 1998. – V. 67 (13). – P. 2125–2129.
21. In situ observation of the modification of carbon hybridization in poly (vinylidene fluoride) during XPS/XAES measurements / L.A. Pesin, I.V. Gribov, V.L. Kuznetsov, S.E. Evsyukov, N.A. Moskvina, I.G. Margamov // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V. 372. – № 5. – P. 825–830.
22. Study of poly (vinylidene fluoride) radiative modification using core level spectroscopy / M.M. Brzhezinskaya, V.M. Morilova, E.M. Baitinger, S.E. Evsyukov, L.A. Pesin // Polymer Degradation and Stability. – 2014. – V. 99. – № 1. – P. 176–179.
23. Kinetics of radiation-induced degradation of CF<sub>2</sub> and CF-groups in poly (vinylidene fluoride): Model refinement / A.L. Sidelnikova, V.P. Andreichuk, L.A. Pesin, S.E. Evsyukov, I.V. Gribov, N.A. Moskvina, V.L. Kuznetsov // Polymer Degradation and Stability. – 2014. – V. 110. – P. 308–311.
24. Le Moël A., Duraud J.P., Balanzat E. Modifications of polyvinylidene fluoride (PVDF) under high energy heavy ion, x-ray and electron irradiation studied by x-ray photoelectron spectroscopy // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1986. – V. 18. – № 1. – P. 59–63.
25. Electronic and structural modifications of polyvinylidene fluoride under high energy oxygen ion irradiation / A. Le Moël, J.P. Duraud, I. Lemaire, E. Balanzat, J.M. Ramillon, C. Darnez // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1987. – V. 19/20. – P. 891–894.
26. Modifications induced in polyvinylidene fluoride by energetic ions / A. Le Moël, J.P. Duraud, C. Lecomte, M.T. Valin, M. Henriot, C. Le Gressus, C. Darnez, E. Balanzat, C.M. Demanet // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1988. – V. 32. – P. 115–119.
27. XPS as a tool for the investigation of polymers irradiated by energetic ions / E.H. Adem, S.J. Bean, C.M. Demanet, A. Le Moël, J.P. Duraud // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1988. – V. 32. – P. 182–185.
28. Kinetics of PVDF film degradation under electron bombardment / L.A. Pesin, V.M. Morilova, D.A. Zhrebtsov, S.E. Evsyukov // Polymer Degradation and Stability. – 2013. – V. 98 (2). – № 2. – P. 666–670.
29. Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Бабаев В.Г. Эффективная дегидрофторизирующая система для поливинилиденфторида // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1992. – Вып. 5. – С. 1223–1225.
30. ESR and vibrational spectroscopy study on poly (vinylidene fluoride) membranes with alkaline treatment / S. Zhang, J. Shen, X. Qiu, D. Wend, W. Zhu // Journal of Power Sources. – 2006. – V. 153. – P. 234–238.
31. Евсюков С.Е., Кудрявцев Ю.П., Коршак Ю.В. Химическое дегидрогалогенирование галогеносодержащих полимеров // Успехи химии. – 1991. – Т. 60 (4). – С. 764–798.
32. Оценка глубины и скорости проникновения дегидрофторизирующей смеси в поливинилиденфторид методом ИК-спектроскопии / А.А. Волегов, Л.А. Песин, И.Г. Маргамов, С.Е. Евсюков, О.В. Корякова, В.А. Кочедыков // Известия Челябинского научного центра. – 2006. – Вып. 4 (34). – С. 26–31.
33. Surface modification of poly (vinylidene fluoride) by alkaline treatment. P. 1. The degradation mechanism / G.J. Ross, F. Watts, M.P. Hill, P. Morrissey // Polymer. – 2000. – V. 41 (5). – P. 1685–1696.
34. Surface modification of poly (vinylidene fluoride) by alkaline treatment. P. 2. Process modification by the use of phase transfer catalysts / G.J. Ross, J.F. Watts, M.P. Hill, P. Morrissey // Polymer. – 2001. – V. 42 (2). – P. 403–413.
35. Инфракрасные спектры карбиноидных пленок, получаемых химическим путем / И.Г. Маргамов, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин, Е.М. Байтингер, П.С. Семочкин, И.В. Грибов, Н.А. Москвина, В.Л. Кузнецов // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76 (1). – С. 128–132.
36. Особенности электронной эмиссии продуктов радиационной карбонизации поливинилиденфторида / Л.А. Песин, С.С. Чеботарев, А.М. Кувшинов, И.И. Беспаль, И.В. Грибов, Н.А. Москвина, В.Л. Кузнецов, С.Е. Евсюков, А.В. Вязовцев, Н.С. Кравец // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 3. – С. 37–44.
37. Анализ изменения концентрации фтора и водорода в результате химического дегидрофторирования поливинилиденфторида / В.Е. Живулин, В.М. Чернов, А.А. Осипов, М.В. Штенберг, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – Вып. 7. – С. 1387–1392.
38. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Наука, 1973. – 210 с.
39. Тарасевич Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. – М.: МГУ, 2012. – 22 с.
40. Семенов А.П., Семенова И.А., Смирнягина Н.Н. Твердофазный синтез покрытий карбина в условиях термодинамического воздействия интенсивным электронным пучком // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – Вып. 3. – С. 143–145.

Поступила 27.03.2018 г.



#### **Информация об авторах**

**Живулин В.Е.**, кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник НИЦ «Низкоразмерный углерод» Южно-Уральского государственного гуманитарно-педагогического университета; научный сотрудник Лаборатории роста кристаллов Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета (научно-исследовательский университет).

**Жеребцов Д.А.**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физикохимии материалов, инженер-исследователь Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета (научно-исследовательский университет).

**Песин Л.А.**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры/факультета Южно-Уральского государственного гуманитарно-педагогического университета.

UDC 539.232:543.429.23

## MOLECULAR STRUCTURE OF CHEMICALLY CARBONIZED POLY (VINYLIDENE FLUORIDE) FILMS (IR-SPECTROSCOPY DATA)

Vladimir E. Zhilulin<sup>1,2</sup>,

zhilulinve@mail.ru

Dmitriy A. Zherebtsov<sup>2</sup>,

zherebtsov\_da@yahoo.com

Leonid A. Pesin<sup>1</sup>,

pesinla@mail.ru

<sup>1</sup> South Urals State Humanitarian Pedagogical University,  
69, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080, Russia.

<sup>2</sup> South Urals State University,  
76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080, Russia.

**The relevance** of the research is caused by the importance of elaboration and improvement of the carbon-based nanomaterials synthesis technique. Synthesis of a chain-like carbon and study of its properties are of fundamental interest for experimental check of compliance of numerous models of one-dimensional structures to a real physical object. Chemical treatment of poly (vinylidene fluoride) in a liquid dehydrofluorinating medium allows obtaining a carbon-rich layer on the polymer surface containing chains of various lengths in which carbon atoms are connected to each other with either double bonds or alternating single and triple ones. Theoretical calculations predict a semiconductor-type conductivity of the material, which makes it interesting for use in the field of micro- and nanoelectronics. **The main aim** is to reveal changes in the molecular composition of polyvinylidene fluoride as a result of chemical dehydrofluorination and subsequent storage at normal and reduced air pressure.

**Object** of the research is a chemically dehydrofluorinated poly (vinylidene fluoride) film.

**Method** of research is infrared spectroscopy.

**Results.** During chemical dehydrofluorination of poly (vinylidene fluoride) the fluorine-substituted polyene fragments, as well as conjugated double and triple carbon-carbon bonds are formed. Hydroxyl groups, contained in water, in the components of dehydrofluorinating mixture and in the atmospheric air, attach to the carbon chains thus preventing conjugated carbon-carbon bonds generation. Drying of the samples, dehydrofluorinated in a liquid medium, under reduced pressure promotes the formation of longer chain fragments, in which the carbon atoms are interconnected by multiple bonds. The observed increase in triple carbon-carbon bonds IR absorption band at 2050–2100  $\text{cm}^{-1}$  most obviously shows occurrence of the carbyne-like atomic arrangement of polyene type.

### Key words:

Poly (vinylidene fluoride), IR spectroscopy, chemical dehydrofluorination, carbyne-like carbon, low-pressure drying.

This study was financially supported by the V.P. Astaf'ev Krasnoyarsk State Pedagogical University (grant 121/05/P "Modification of molecular structure of chemically carbonized PVDF at ageing").

### REFERENCES

- Freitas A., Azevedo S., Kaschny J.R. Structural and electronic properties of linear carbon chains encapsulated by flattened nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2016, vol. 84, pp. 444–453.
- Buntov E.A., Zatsëpin A.F., Guseva M.B., Ponosov Yu.S. 2D-ordered kinked carbyne chains: DFT modeling and Raman characterization. *Carbon*, 2017, vol. 117, pp. 271–278.
- Cheon-Soo Kang, Kazunori Fujisawa, Yong-Il Ko, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Hee Jou Kim, Daun Lim, Jin Hee Kim, Yong Chae Jung, Mauricio Terrones, Mildred S. Dresselhaus, Yoong Ahm Kim. Linear carbon chains inside multiwalled carbon nanotubes: Growth mechanism, thermal stability and electrical properties. *Carbon*, 2016, vol. 107, pp. 217–224.
- Andrade N.F., Vasconcelos T.L., Gouvêa C.P., Archanjo B.S., Achete C.A., Kim Y.A., Endo M., Fantini C., Dresselhaus M.S., Souza Filho A.G. Linear carbon chains encapsulated in multiwall carbon nanotubes: Resonance Raman spectroscopy and transmission electron microscopy studies. *Carbon*, 2015, vol. 90, pp. 172–180.
- Kovriguine D.A., Nikitenkova S.P. Equilibrium distribution of the wave energy in a carbyne chain. *Physics of the solid state*, 2016, vol. 58, no. 3, pp. 611–621. In Rus.
- Shabanova I.N., Trapeznikov V.A., Terebova N.S., Sapozhnikov G.V. X-Ray photoelectron spectroscopy investigation of the mechanism of formation of carbyne in nanomodified polyvinyl alcohol. *Physics of the solid state*, 2015, vol. 57, no. 7, pp. 1469–1471. In Rus.
- Semenov A.P., Semenova I.A., Smirnyagina N.N. Solid-phase synthesis of carbyne coatings under the thermodynamic action of an intense electron beam. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 60, no. 3, pp. 461–463. In Rus.
- Prazdnikov Yu.E., Bozhko A.D., Guseva M.B., Novikov N.D. Emission properties of linear-chain carbon. *Moscow University Physics Bulletin*, 2004, vol. 59, no. 5, pp. 26–31. In Rus.
- Heimann R.B., Evsyukov S.E., Kavan. L. *Carbyne and carbynoid structures*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1999. 446 p.
- Shumilova T.G., Danilova Yu.V., Gorbunov M.V., Isaenko S.I. Natural monocrystalline  $\alpha$ -carbyne. *Doklady Earth Sciences*, 2011, vol. 436, P. 1, pp. 152–154. In Rus.
- Sladkov A.M. *Karbin – tretya allotropnaya forma ugleroda* [Carbyne as a third allotropic form of carbon]. Moscow, Nauka Publ., 2003. 151 p.
- Ravagnan L., Siviero F., Lenardi C., Piseri P., Barborini E., Milani P., Casari C.S., Bassi A. Li, Bottani C.E. Cluster-beam deposition and in situ characterization of carbyne-rich carbon films. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, vol. 89 (285506), pp. 4.

13. Casari C.S., Bassi Li., Ravagnan L., Siviero F., Lenardi C., Piseri P., Bongiorno G., Bottani C.E., Milani P. Chemical and thermal stability of carbyne-like structures in cluster-assembled carbon films. *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 69 (075422), pp. 7.
14. Luo W., Windl W. First principles study of the structure and stability of carbines. *Carbon*, 2009, vol. 47, pp. 367–383.
15. Shakhova I.V., Belenkov E.A. Structure of carbinoid nanotubes and carbinofullerenes. *Physics of the Solid State*, 2011, vol. 53, Iss. 11, pp. 2385–2392. In Rus.
16. Shakhova I.V., Belenkov E.A. Modelirovanie protsessy karbonizatsii CFH polimerov [Modelling of CFH polymers carbonization]. *Vestnik Chelyabinskogo Gosudarstvennogo Universiteta*, 2009, Iss. 5, no. 24 (162), pp. 5–12.
17. Shakhova I.V., Belenkov E.A. Modelnoe issledovanie struktury karbinoidnykh materialov [A model study of the carbynoid materials structure]. *Vestnik Chelyabinskogo Gosudarstvennogo Universiteta*, 2010, Iss. 7, no. 12 (193), pp. 33–40.
18. Liu Fu, Awanis Hashim N., Liu Yutie, Moghareh Abed M.R., Li K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of Membrane Science*, 2011, vol. 375, pp. 1–27.
19. Kochervinskiy V.V. Struktura i svoystva blochnogo polivinilidenftorida i system na ego osnove [Structure and properties of block poly (vinylidene fluoride) and systems based on it]. *Russ Chem Rev*, 1996, vol. 65, no. 10, pp. 865–913.
20. Duca M.D., Plosceanu C.L., Pop T. Effect of X-rays on poly (vinylidene fluoride) in X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, vol. 67 (13), pp. 2125–2129.
21. Pesin L.A., Gribov I.V., Kuznetsov V.L., Evsyukov S.E., Moskvina N.A., Margamov I.G. In situ observation of the modification of carbon hybridization in poly (vinylidene fluoride) during XPS/XAES measurements. *Chem. Phys. Lett*, 2003, vol. 372, no. 5, pp. 825–830.
22. Brzhezinskaya M.M., Morilova V.M., Baitinger E.M., Evsyukov S.E., Pesin L.A. Study of poly (vinylidene fluoride) radiative modification using core level spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, vol. 99, no. 1, pp. 176–179.
23. Sidelnikova A.L., Andreichuk V.P., Pesin L.A., Evsyukov S.E., Gribov I.V., Moskvina N.A., Kuznetsov V.L. Kinetics of radiation-induced degradation of CF<sub>2</sub>- and CF-groups in poly (vinylidene fluoride): Model refinement. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, vol. 110, pp. 308–311.
24. Le Moël A., Duraud J.P., Balanzat E. Modifications of polyvinylidene fluoride (PVDF) under high energy heavy ion, x-ray and electron irradiation studied by x-ray photoelectron spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1986, vol. 18, no. 1, pp. 59–63.
25. Le Moël A., Duraud J.P., Lemaire I., Balanzat E., Ramillon J.M., Darnez C. Electronic and structural modifications of polyvinylidene fluoride under high energy oxygen ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1987, vol. 19/20, pp. 891–894.
26. Le Moël A., Duraud J.P., Lecomte C., Valin M.T., Hesriot M., Le Gressus C., Darnez C., Balanzat E., Demanet C.M. Modifications induced in polyvinylidene fluoride by energetic ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1988, vol. 32, pp. 115–119.
27. Adem E.H., Bean S.J., Demanet C.M., Le Moel A., Duraud J.P. XPS as a tool for the investigation of polymers irradiated by energetic ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1988, vol. 32, pp. 182–185.
28. Pesin L.A., Morilova V.M., Zherebtsov D.A., Evsyukov S.E. Kinetics of PVDF film degradation under electron bombardment. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, vol. 98 (2), no. 2, pp. 666–670.
29. Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E., Babaev V.G. Effektivnaya degidrotoriruyushchaya Sistema dlya polivinilidenftorida [Efficient dehydrofluorinating system for poly (vinylidene fluoride)]. *Reports of the Russian Academy of Sciences. Chemistry series*, 1992, Iss. 5, pp. 1223–1225.
30. Zhang S., Shen J., Qiu X., Wend D., Zhu W. ESR and vibrational spectroscopy study on poly (vinylidene fluoride) membranes with alkaline treatment. *Journal of Power Sources*, 2006, vol. 153, pp. 234–238.
31. Evsyukov S.E., Kudryavtsev Yu.P., Korshak Yu.V. Khimicheskoe degidrogalogenirovanie galogensoderzhashchikh polimerov [Chemical dehydrohalogenation of halogen-containing polymers]. *Russ Chem. Rev.*, 1991, vol. 60, Iss. 4, pp. 373–390.
32. Volegov A.A., Pesin L.A., Margamov I.G., Evsyukov S.E., Korakova O.V., Kochedykov V.A. Otsenka glubiny i skorosti proniknoveniya degidrotoriruyushchey smesi v polivinilidenftorid metodom IK spektroskopii [Estimation of the depth and rate of dehydrofluorinating mixture penetration in poly (vinylidene fluoride) via IR technique]. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra*, 2006, vol. 34, Iss. 4, pp. 26–31.
33. Ross G.J., Watts F., Hill M.P., Morrissey P. Surface modification of poly (vinylidene fluoride) by alkaline treatment. P. 1. The degradation mechanism. *Polymer*, 2000, vol. 41 (5), pp. 1685–1696.
34. Ross G.J., Watts J.F., Hill M.P., Morrissey P. Surface modification of poly (vinylidene fluoride) by alkaline treatment. P. 2. Process modification by the use of phase transfer catalysts. *Polymer*, 2001, vol. 42 (2), pp. 403–413.
35. Margamov I.G., Evsyukov S.E., Pesin L.A., Baitinger E.M., Symochkin P.S., Gribov I.V., Moskvina N.A., Kuznetsov V.L. Infrakrasnye spektry karbinoidnykh plenok, poluchaemykh khimicheskim putem [Infrared spectra of chemically produced carbynoid films]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2003, Iss. 76 (1), pp. 128–132.
36. Pesin L.A., Chebotarev S.S., Kuvshinov A.M., Bepal I.I., Gribov I.V., Moskvina N.A., Kuznetsov V.L., Evsyukov S.E., Vyazovtsev A.V., Kravets N.S. Osobennosti elektronnoy emissii produktov radiatsionnoy karbonizatsii polivinilidenftorida [Electron emission features of the derivatives of radiation carbonization of poly (vinylidene fluoride)]. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2010, vol. 4, no. 2, pp. 214–221.
37. Zhivulin V.E., Chernov V.M., Osipov A.A., Shtenberg M.V., Evsyukov S.E., Pesin L.A. Analysis of the change in the concentration of fluorine and hydrogen as a result of chemical dehydrofluorination of polyvinylidene fluoride. *Physics of the Solid State*, 2017, vol. 59, no. 7, pp. 1414–1419. In Rus.
38. Yukhnovich G.V. *Infrakrasnaya spektroskopiya vody* [Infrared spectroscopy of water]. Moscow, Nauka Publ., 1973. 210 p.
39. Tarasevich B.N. *Osnovy IK spektroskopii s preobrazovaniem Furrye. Podgotovka prob v IK spektroskopii* [A basis for Fourier transformed IR spectroscopy. Preparation of samples in IR spectroscopy]. Moscow, Lomonosov Moscow State University Press, 2012. 22 p.
40. Semenov A.P., Semenova I.A., Smirnyagina N.N. Solid-phase synthesis of carbyne coatings under the thermodynamic action of an intense electron beam. *Technical Physics*, 2015, vol. 60, Iss. 3, pp. 461–463. In Rus.

Received: 27 March 2018.

#### Information about the authors

**Vladimir E. Zhivulin**, Cand. Sc., scientific researcher, South Urals State Humanitarian Pedagogical University.

**Dmitriy A. Zherebtsov**, Cand. Sc., senior scientific researcher, South Urals State University.

**Leonid A. Pesin**, Dr. Sc., professor, South Urals State Humanitarian Pedagogical University.

УДК 549.766.3; 546.65; 550.424

## РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА ШЕРЛОВОГОРСКОГО ОЛОВО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЗАБАЙКАЛЬСКИЙ КРАЙ)

Эпова Екатерина Сергеевна<sup>1</sup>,  
apikur1@yandex.ru

Русаль Ольга Сергеевна<sup>1</sup>,  
sergutskaya@mail.ru

Еремин Олег Вячеславович<sup>1</sup>,  
yeroleg@yandex.ru

<sup>1</sup> Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,  
Россия, 672002, г. Чита, ул. Недорезова, 16а, а/я 1032.

**Актуальность** исследования обусловлена недостаточной изученностью закономерностей поведения редкоземельных элементов в зоне гипергенеза сульфидных месторождений. Процессы окисления сульфидов приводят к образованию высокорекреационных кислотных вод и активной миграции металлов, в том числе редкоземельных. Формирование вторичных минералов на различных типах геохимических барьеров является промежуточным этапом в процессах переноса редкоземельных элементов.

**Цель исследования:** установление роли новообразованных минеральных ассоциаций в миграции и распределении редкоземельных элементов в условиях зоны гипергенеза.

**Объект:** минералы группы роцента Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения.

**Методы.** Минеральный состав твёрдофазных проб определялся рентгеноструктурным методом на дифрактометре ДРОН-3 на  $Cu\ K\alpha$ -излучении методом порошка. Химический состав минералов определялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Perkin Elmer Optima 5300DV (США) и масс-спектрометрии на спектрометре Perkin Elmer NexION 300D (США). Общая и сульфатная сера определялась методом инфракрасной абсорбции на газоанализаторе LECO CS230 SHNS.

**Результаты.** По данным проведённых анализов определено, что коренные породы, руды и гипергенные минералы в значительной степени обогащены редкоземельными элементами иттриевой подгруппы, превышающими кларки для земной коры в несколько раз. Для поверхностных вод месторождения характерны концентрации лантаноидов на порядки выше, чем средние значения для пресных поверхностных вод. Выявлено, что новообразованные минералы являются концентраторами редкоземельных элементов и источником их вторичной миграции в растворенной форме в зоне гипергенеза. Металлоносные воды на территории месторождения с высокими содержаниями этой группы элементов могут представлять практический интерес для их добычи.

### Ключевые слова:

Редкоземельные элементы, гипергенные минералы, техногенные водоемы, нормированные диаграммы распределения.

### Введение

Возросший интерес к редкоземельным элементам (РЗЭ) в последнее время побудил ученых исследовать их поведение и особенности фракционирования в различных геохимических средах. Эта группа химических элементов изучена недостаточно, в частности, их влияние на окружающую среду и живые организмы [1, 2]. Лантаноиды представляют интерес как стратегическое сырье для промышленности, их используют в производстве постоянных магнитов и сплавов, в оптике, керамике, микроволновой, космической, лазерной технике, медицине, сельском хозяйстве и др. [2–5].

Целью работы является исследование распределения РЗЭ в зоне гипергенеза Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения и оценка роли новообразованных минералов в этих процессах.

Месторождение находится в восточной части Забайкальского края в Борзинском районе, недалеко от пгт. Шерловая Гора, в пределах юго-восточных отрогов Адун-Челонского хребта и западной части Харанорской депрессии (рис. 1).

Шерловогорское месторождение связано с юрским магматическим комплексом, представленным гранитами, онгонитами, липаритами и другими породами кислого состава [6]. На месторождении выделяются две минеральные ассоциации: ранняя турмалин-сульфидная и сульфидная. Турмалин-сульфидная ассоциация локализуется в зоне меридионального разлома и представлена кварцем, турмалином, топазом, флюоритом, касситеритом, арсенопиритом и пиритом. Повышенное содержание касситерита приурочено к флюидно-эксплозивным брекчиям, развитым в интрузии кварцевых порфиров на участке «сопка Большая». Обломки и цемент брекчий представлены в основном кварцевыми порфирами. Часто цемент брекчий имеет кварцево-турмалиновый состав. В составе обломков встречаются граниты, гранит-порфиры, диориты. В восточной части участка «сопка Большая» наблюдается наложение полиметаллической минерализации на оловянную [6].

Рудные минералы представлены арсенопиритом, халькопиритом, сфалеритом, пиритом, реже марказитом, пирротинном, галенитом, ильменитом



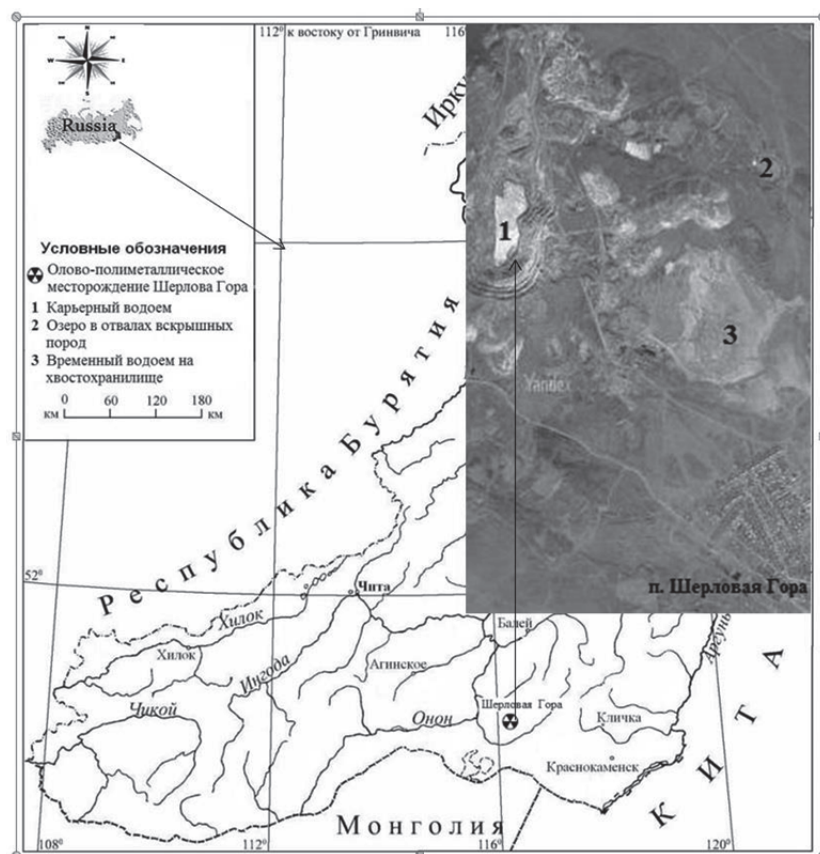


Рис. 1. Карта-схема местонахождения объекта исследования

Fig. 1. Schematic map of the research object

и касситеритом. Из нерудных минералов встречаются кварц, хлорит, турмалин, полевые шпаты, кальцит и др. Месторождение отрабатывалось открытым способом до 1993 г. После прекращения разработки карьер был затоплен.

В настоящее время в процессе химического выветривания происходит разложение основных сульфидных минералов. Образование серной кислоты и сульфата железа способствует повышению кислотности поверхностных вод, что приводит к активной миграции таких металлов, как Cu, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Al, Mg, и образованию большого разнообразия вторичных минералов [7–10]. В зоне окисления горнорудного ландшафта широко представлены минералы классов сульфатов, гидросульфатов, арсенатов и гидроксоарсенатов [7]. Вторичные окисленные минералы формируются в виде выцветов и корочек на освещённых поверхностях (рис. 2, А) и массивных кластеров в тенистых местах (рис. 2, В). Основная масса окисленных минералов представлена гидратированными сульфатами двухвалентных металлов: Zn, Mg, Cu, Fe, Mn, Co, Ni, среди которых широко распространен изовалентный изоморфизм катионов [8, 9]. Эти минералы хорошо растворимы и полностью смываются дождевой водой в водоёмы на территории горнорудного района. Ассоциации новообразованных

минералов содержат большое количество примесных элементов, в том числе и редкоземельных.

#### Материалы и методы

Пробы основных типов пород отбирались по периметру карьера [11]. Их химический состав определялся методом ICP-AES в аналитическом центре Геологического института СО РАН (г. Улан-Удэ).

Отбор проб новообразованных минералов проводился в летнее время в период отсутствия атмосферных осадков на северо-восточном участке карьера. Образцы для анализа отделялись под биноклем. Минеральный состав новообразованных фаз определялся рентгеноструктурным методом в Институте земной коры СО РАН (аналитик З.Ф. Ущаповская) на дифрактометре ДРОН-3 на  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении методом порошка, пробы истерты в этиловом спирте до состояния пудры.

Химический состав минералов определяли в аккредитованной лаборатории ЗАО «СЖС Восток лимитед» методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Perkin Elmer Optima 5300DV (США) и масс-спектрометрии на спектрометре Perkin Elmer NeXION 300D (США). Ошибка измерения всех РЗЭ не более 5 % относительно стандартного отклонения. Общая и сульфатная сера определялась методом



**Рис. 2.** Выцветы солей по периферии временного водоема на хвостохранилище (А) и конгломераты новообразованных гипергенных минералов в затененных частях карьера (В)

**Fig. 2.** Salts efflorescence at the periphery of the temporary pond at the tailings dump (A) and conglomerates of the newly formed hypergene minerals in the shaded parts of the quarry (B)

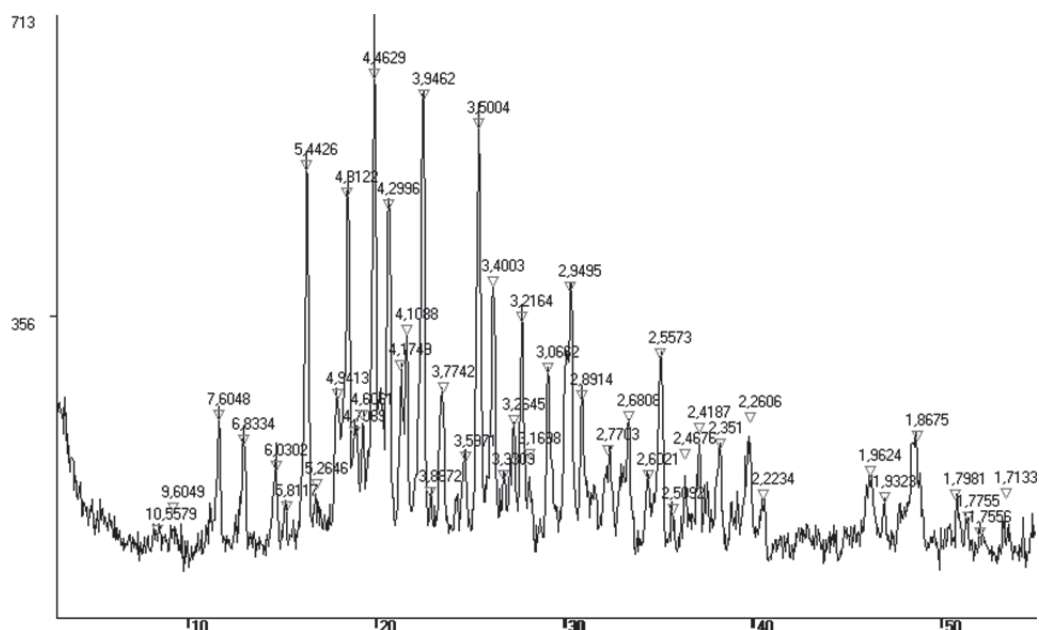
инфракрасной абсорбции на газоанализаторе LECO CS230 SHNS.

#### Результаты и обсуждения

Исследованные гипергенные минералы представлены классами сульфатов группы роценита: 4-водным сульфатом цинка (бойлеит), магния (старкеит) и железа (роценит), в примеси присутствует пиккеренит и галотрихит (рис. 3). Среднее содержание в образцах (%): цинка – 10,12, магния – 3,2, железа – 7,55, алюминия – 2,58, никель – 0,6, марганец – 1,47, медь – 0,19, серы – 16,51.

Содержание лантаноидов в разных типах пород, гипергенных минеральных ассоциациях и водных пробах месторождения представлено в табл. 1, 2. В среднем массовая доля РЗЭ в составе проб новообразованных минералов составляет 0,03 %, к группе легких отнесены элементы La–Eu, к группе тяжелых РЗЭ – Gd–Y.

Гипергенные минералы существенно обогащены цинком, магнием, кальцием, алюминием и марганцем, водой сульфатной цинково-магниево-кальциевой, уровень pH колеблется в пределах 2,2–3,1 единиц.



**Рис. 3.** Дифрактограмма образца ШГ-12-02. Фазовый состав: старкеит  $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ , близок бойлеит  $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ , галотрихит  $FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ , близок пиккеренит  $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$

**Fig. 3.** Diffractogramme of the sample SHG-12-02. Phase composition: starkeyite  $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ , a close boyleite  $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ , halotrichite  $FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ , a close pickeringite  $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$

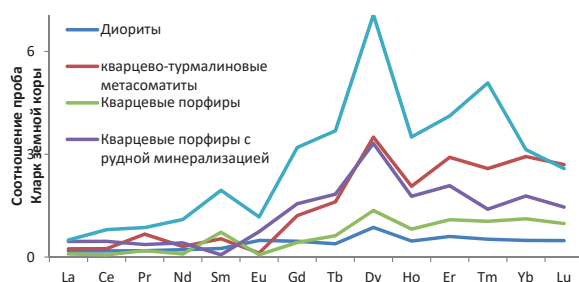
**Таблица 1.** Содержание РЗЭ в породах [11] и гипергенных минералах месторождения (г/т)

**Table 1.** Content of rare earth elements (REE) in rocks [11] and hypergene minerals of the deposit (ppm)

Элемент Element	Диориты Diorites	Кварцево-турмалиновые метасоматиты Quartz-tourmaline metasomatites	Кварцевые порфиры Quartz porphyries	Кварцевые порфиры с рудной минерализацией Quartz porphyry with ore mineralization	Гипергенные минералы Hypergene minerals	Кларк земной коры [12] Clarke the Earth's crust [12]
La	5,25	7,20	2,68	13,65	14,940	30
Ce	10,65	14,65	3,65	27,35	47,986	60
Pr	1,50	5,50	1,55	3,00	7,057	8,2
Nd	5,96	8,63	2,50	11,55	30,757	28
Sm	1,50	3,20	4,35	0,40	11,685	6
Eu	0,58	0,14	0,08	0,89	1,405	1,2
Gd	2,48	6,53	2,30	8,40	17,275	5,4
Tb	0,35	1,45	0,56	1,65	3,316	0,9
Dy	2,60	10,50	4,08	9,95	21,203	3
Ho	0,56	2,48	0,98	2,13	4,206	1,2
Er	1,68	8,15	3,05	5,83	11,530	2,8
Tm	0,25	1,24	0,50	0,67	2,439	0,48
Yb	1,45	8,80	3,35	5,35	9,406	3
Lu	0,24	1,35	0,49	0,73	1,292	0,5
Y	16,75	83,05	30,95	59,40	110,035	33
<b>LREE</b>	<b>25,44</b>	<b>39,32</b>	<b>14,80</b>	<b>65,24</b>	<b>113,03</b>	<b>133,4</b>
<b>HREE</b>	<b>26,35</b>	<b>123,54</b>	<b>46,25</b>	<b>85,70</b>	<b>180,70</b>	<b>50,28</b>
<b>ΣREE</b>	<b>51,78</b>	<b>162,86</b>	<b>61,05</b>	<b>150,94</b>	<b>294,53</b>	<b>183,68</b>

Для анализа геохимических характеристик распределения РЗЭ используют нормировку их содержания в образцах к стандартам горных пород – хондритам, сланцам, глинам Русской платформы, к кларку земной коры [15, 16].

Данные табл. 1 нормировались по отношению к кларку земной коры по [12] для рудоносных пород и новообразованных минералов (рис. 4).



**Рис. 4.** Диаграмма распределения РЗЭ в рудоносных породах и гипергенных минералах при нормировании на кларки земной коры [12]

**Fig. 4.** Diagram of REE distribution in ore-bearing rocks and hypergene minerals in the normalization to the the clark of Earth's crust [12]

Из рис. 4 видно, что для всех образцов проб содержания тяжёлых лантаноидов больше, чем лёгких. Основными источниками РЗЭ являются рудоносные породы, содержащие флюорит, вольфрамит и апатит. Максимальные концентрации РЗЭ в

новообразованных минералах показывают, что они могут быть промежуточными аккумуляторами РЗЭ и вторичными источниками их миграции в зоне гипергенеза.

**Таблица 2.** Содержание РЗЭ в водоемах Шерловогорского месторождения, мкг/л

**Table 2.** REE contents in the reservoirs of Sherlovogorsk deposit (ppb)

Элемент Element	Вода карьерного водоема Water of quarry pond		Водоём в отвалах вскрышных пород 2014 г. Reservoir in the overburden dump, 2014	Водоём на хвостохранилище, 2014 г. Reservoir in the tailing dump, 2014	Базовые уровни оз. Байкал [13] Baseline levels of the lake Baikal [13]	Среднее содержание в поверхностных водах [14] Average content in surface water [14]
	2014	2015				
La	53,4	74,6	4,69	281	0,05	0,05
Ce	136	184	13,9	960	0,08	0,08
Pr	20,8	26,5	2,76	178	0,007	0,007
Nd	97	120	13,6	846	0,004	0,04
Sm	41,8	49,7	6,16	398	0,008	0,008
Eu	3,02	3,69	0,24	13,6	0,004	0,001
Gd	59,1	76,8	1,59	505	0,008	0,008
Tb	11,9	15,8	1,59	94	0,001	0,001
Dy	83	103	10,5	590	0,005	0,005
Ho	16,2	21	1,99	110	0,001	0,001
Er	47,8	58,9	5,7	317	0,004	0,004
Tm	6,41	8,06	0,74	40,9	0,001	0,001
Yb	40,2	48,8	4,29	256	0,004	0,004
Lu	5,82	6,63	0,43	37	0,002	0,001
Y	563	608	74,6	5080	0,7	0,7
<b>LREE</b>	<b>352,02</b>	<b>458,49</b>	<b>41,35</b>	<b>2676,6</b>	<b>0,153</b>	<b>0,186</b>
<b>HREE</b>	<b>833,43</b>	<b>946,99</b>	<b>101,43</b>	<b>7029,9</b>	<b>0,726</b>	<b>0,725</b>
<b>ΣREE</b>	<b>1185,45</b>	<b>1405,48</b>	<b>142,78</b>	<b>9706,5</b>	<b>0,879</b>	<b>0,911</b>

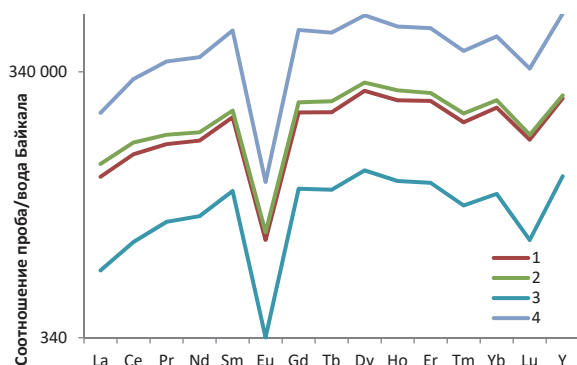
Гипергенные минералы и поверхностные воды месторождения характеризуются существенным превышением содержаний, в особенности иттриевой подгруппы, по отношению к кларкам земной коры и фоновым содержаниям пресных поверхностных вод. Так, для группы тяжелых лантаноидов в этих минералах превышение составляет 6,6 раз, в водоемах от 222 до 14387 раз – для группы легких РЗЭ, от 139,9 до 9696,4 раз – для тяжелых.

Для водных объектов Шерловогорского месторождения нормирование проводилось по базовым уровням оз. Байкал (рис. 5) [13].

Для опробованных водоёмов месторождения заметно подобие в диаграммах распределения РЗЭ (рис. 5). На их основе можно предположить, что максимальное содержание растворимых форм лантаноидов и иттрия характерны для наиболее реакционных метеорных сульфатно-кислых дренажных вод, потоки которых сформировали временный водоём на хвостохранилище. Диаграммы 1, 2 (рис. 5) показывают незначительные годовые коле-



бания концентраций РЗЭ в карьерном озере, которые определяются климатическими факторами. Минимальным содержанием лантаноидов характеризуется водоём в отвалах вскрышных пород. Содержание водорастворимых форм РЗЭ определяется многими факторами, в частности их способностью к комплексообразованию с неорганическими и органическими лигандами [17]. Для 3-х валентных РЗЭ эта способность возрастает с уменьшением ионного радиуса катионов от легких к тяжелым лантаноидам. По данным [18, 19] в кислых сульфатных водах РЗЭ находятся в растворенном виде –  $\text{LnSO}_4^+$  или  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2$ .



**Рис. 5.** Диаграмма распределения РЗЭ в водоемах Шерловгорского месторождения при нормировании на базовые уровни оз. Байкал [13]. 1, 2 – вода карьерного водоема, 2014 и 2015 гг. соответственно; 3 – водоём в отвалах вскрышных пород; 4 – водоём на хвостохранилище

**Fig. 5.** Diagram of REE distribution in the waters of Sherlovogorskoe deposit in normalization on the baseline levels of the Baikal lake [13]. 1, 2 is the water of quarry pond, 2014 and 2015, respectively; 3 is the reservoir in the overburden dump; 4 is the pond at the tailings dump

Корреляционный анализ состава гипергенных минеральных ассоциаций указывает на тесную связь РЗЭ с литием и алюминием, что указывает на возможность существования этих элементов в одном водорастворимом комплексе, так как собственно фаз с РЗЭ по данным рентгеноструктурного анализа обнаружено не было среди отобранных минеральных агрегатов группы роценита.

В среднем гипергенные минеральные ассоциации содержат почти на порядок большее количество лантаноидов и иттрия, чем коренные породы

и руды. Следовательно, можно предположить, что эти минералы выступают концентраторами и вторичными источниками миграции РЗЭ в зоне гипергенеза в растворимой форме.

А.В. Касаткиным в зоне окисления Шерловгорского месторождения были диагностированы минералы-концентраторы редкоземельных элементов, широко представленные арсенатами группы миксита: сплошные тонкие корочки мелких сферолитов бирюзового цвета минерала агардита ( $\text{Ca}_{0,07}\text{Y}_{0,48}\text{La}_{0,03}\text{Ce}_{0,09}\text{Nd}_{0,13}\text{Er}_{0,06}\text{Bi}_{0,07}\text{Cu}_{5,67}\text{Zn}_{0,23}\text{As}_3\text{O}_{11,58}(\text{OH})_{6,42}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), радиально-лучистые тонковолокнистые насыщенно-бирюзовые кристаллы плюмбагардита ( $\text{Ca}_{0,06}\text{Pb}_{0,43}\text{Al}_{0,03}\text{Y}_{0,41}\text{Cu}_{5,92}\text{As}_3\text{O}_{11,14}(\text{OH})_{6,86}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) и порошковатые корочки бледно-голубого цвета, корочки мелких сферолитов и тонковолокнистые агрегаты игольчатых кристаллов гоудейита ( $\text{Pb}_{0,19}\text{Al}_{0,48}\text{Y}_{0,28}\text{Ce}_{0,03}\text{Nd}_{0,07}\text{Cu}_{5,76}\text{Zn}_{0,21}\text{As}_3\text{O}_{11,92}(\text{OH})_{6,08}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) [7]. Эти минеральные фазы устойчивы в зоне гипергенеза, в большинстве образцов присутствует Y (0,97–5,1 %) и Nd (0,25–1,97 %), La, Ce, Pr и Er присутствуют в ограниченном числе проб и в малом количестве.

По нашим оценкам в воде карьерного озера содержится более двух тонн лантаноидов и иттрия [11], для добычи которых можно разработать рентгенологические технологии их получения [20].

#### Выводы

1. Содержание РЗЭ в минералах группы роценита Шерловгорского олово-полиметаллического месторождения превышает кларки земной коры в несколько раз, а в водоемах месторождения выше концентраций поверхностных вод на порядки, что указывает на концентрирование РЗЭ преимущественно в растворимой форме.
2. Для исследованных типов пород, сульфатов группы роценита и поверхностных вод месторождения характерно преобладание тяжелых лантаноидов и иттрия.
3. Высокие содержания РЗЭ в водоемах месторождения могут рассматриваться как перспективное жидкое минеральное сырье для их добычи.

Работа выполнена по гос. заданию № 0386–2015–0006 (IX.137.1.2.) «Геохимия редких и редкоземельных элементов в природных и геотехногенных ландшафтах и гидрогеохимических системах».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lanthanide ecotoxicity: First attempt to measure environmental risk for aquatic organisms / V. Gonzalez, D.A.L. Vignati, M. Pons, E. Montarges-Pelletier, C. Bojic, L. Giamberini // Environmental Pollution. – 2015. – V. 199. – P. 139–147.
2. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements – Knowledge gaps and research prospects / G. Pagano, M. Guida, F. Tommasi, R. Oral // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2015. – V. 115. – P. 40–48.
3. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review / K. Binnemans,

P.T. Jones, B. Blanpain, T.V. Gerven, Y. Pontikes // Journal of Cleaner Production. – 2015. – V. 99. – P. 17–38.

4. Moller P., Knappe A., Dulski P. Seasonal variations of rare earths and yttrium distribution in the lowland Havel River, Germany, by agricultural fertilization and effluents of sewage treatment plants // Applied Geochemistry. – 2014. – V. 41. – P. 62–72.
5. Крюков В.А., Зубкова С.А. Реиндустриализация без своих РЗМ? // ЭКО. – 2016. – № 8 (506). – С. 5–24.
6. Гайворонский Б.А. Шерловгорское месторождение // Месторождения Забайкалья. – М.: Геоинформарк, 1993. – Т. 1. – Кн. 1. – С. 130–133.



7. Касаткин А.В., Клопотов К.И., Плашил Я. Гипергенные минералы Шерловой Горы // Минералогический альманах: Шерловая Гора. – 2014. – Т. 19. – Вып. 2. – С. 94–137.
8. Сергучская О.С. Современные сульфаты магния, цинка и меди в карьере Шерловгорского месторождения (Забайкальского края) // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы Всероссийской конференции с участием иностранных ученых. – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – С. 275–278.
9. Юргенсон Г.А., Русаль О.С. Железистый ганнингит как продукт современного минералообразования в карьере Шерловгорского олово-полиметаллического месторождения (Юго-Восточное Забайкалье) // Литосфера. – 2014. – № 5. – С. 129–135.
10. Особенности химического состава новообразованных минералов Шерловгорского олово-полиметаллического месторождения / О.В. Еремин, О.С. Русаль, Е.С. Эпова, Г.А. Юргенсон // Минералогия техногенеза. – 2015. – № 16. – С. 204–208.
11. Еремин О.В., Абрамов Б.Н. Распределение лантаноидов и иттрия в породах и карьерных водах Шерловгорского олово-полиметаллического месторождения (Восточное Забайкалье) // Вода: химия и экология. – 2016. – № 1. – С. 18–23.
12. Taylor S.R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1964. – V. 28. – P. 1273–1285.
13. Ветров В.А., Кузнецова А.И., Склярова О.А. Базовые уровни химических элементов в воде озера Байкал // География и природные ресурсы. – 2013. – № 3. – С. 41–45.
14. Корж В.Д. Геохимия элементного состава гидросферы. – М.: Наука, 1991. – 234 с.
15. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане // Литология и полезные ископаемые. – 2004. – № 4. – С. 339–358.
16. Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited / G. Bayon, S. Toucanne, C. Skonieczny, L. André, S. Bermell, S. Cheron, B. Dennielou, J. Etoubleau, N. Freslon, T. Gauchery, Y. Germain, S.J. Jorry, G. Ménot, L. Monin, E. Ponzevera, M.-L. Rouget, K. Tachikawa, J.A. Barrat // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2015. – V. 170. – P. 17–38.
17. Lanthanoid behaviour in an acidic landscape / M.A. Astrom, M. Nystrand, J.P. Gustafsson, P. Osterholm, L. Nordmyr, J.K. Reynolds, P. Peltola // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2010. – V. 74. – P. 829–845.
18. Вах Е.А., Вах А.С., Харитоновна Н.А. Содержание редкоземельных элементов в водах зоны гипергенеза сульфидных руд Березитового месторождения (Верхнее Приамурье) // Тихоокеанская геология. – 2013. – Т. 32. – № 1. – С. 105–115.
19. Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): a proxy for fluid–rock interaction and ancient mining pollution / R. Pérez-López, J. Delgado, J.M. Nieto, B. Márquez-García // *Chemical Geology*. – 2010. – V. 276. – P. 29–40.
20. Использование цеолитовых пород в извлечении металлов из рудничных вод / О.В. Еремин, Е.С. Эпова, Р.А. Филленко, О.С. Русаль, В.А. Бычинский // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2017. – № 5. – С. 131–140.

*Поступила 30.03.2018 г.*

#### **Информация об авторах**

**Эпова Е.С.**, кандидат геолого-минералогических наук, младший научный сотрудник лаборатории геохимии и рудогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН.

**Русаль О.С.**, младший научный сотрудник лаборатории геохимии и рудогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН.

**Еремин О.В.**, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории геохимии и рудогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН.

UDC 549.766.3; 546.65; 550.424

## RARE EARTH ELEMENTS IN THE HYPERGENE ZONE OF THE SHERLOVOGORSK TIN-POLYMETALLIC DEPOSIT (TRANSBAYKAL REGION)

Ekaterina S. Epova<sup>1</sup>,

apikur1@yandex.ru

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

sergutskaya@mail.ru

Oleg V. Eremin<sup>1</sup>,

yeroleg@yandex.ru

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

**The relevance** of the research is caused by insufficient knowledge about behavior of rare earth elements in hypergene zone of sulfide deposits. Sulfide oxidation leads to formation of highly reactive acid waters and active migration of metals, including rare earth elements. Formation of secondary minerals on different types of geochemical barriers is an intermediate stage in rare earth elements transport.

**The main aim** of the research is the establishment of the role of new mineral formation associations in migration and distribution of rare earth elements in the conditions of hypergene zone.

**Object** of the research is mineral of rozenite group of the Sherlovogorsk tin-polymetallic deposit.

**Methods.** Mineral composition of solid samples was determined by x-ray method on diffractometer DRON-3 in the Cu K $\alpha$  radiation by powder method. Chemical composition of minerals was determined by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma on the Perkin Elmer Optima 5300DV (USA) and mass spectrometry on the spectrometer Perkin Elmer NexION 300D (USA). Total and sulfate sulfur was determined by infrared absorption on the analyzer LECO CS230 SHHS.

**Results.** According to the carried out analyses it is determined that the bedrock, ore and hypergene minerals are largely enriched in lanthanides of yttrium group and exceed Clarkie of the earth crust several times. For surface waters the concentrations of rare earth elements are higher by orders than for average ones of river waters. It was revealed that the newly formed minerals are concentrators of rare earth elements and the source of their secondary migration in dissolved form in the hypergene zone. Waters ponds with high contents of rare earth elements can be considered as a potential liquid ore of these elements.

### Key words:

Rare earth elements, hypergene minerals, anthropogenic water reservoirs, normalized distribution graphs.

The research was carried out by the state order no. 0386–2015–0006 (IX.137.1.2.) «Geochemistry of rare and rare earth elements in natural and geo-technogenic landscapes and hydrogeochemical systems».

### REFERENCES

- Gonzalez V., Vignati D.A.L., Pons M., Montarges-Pelletier E., Bojic C., Giamberini L. Lanthanide ecotoxicity: First attempt to measure environmental risk for aquatic organisms. *Environmental Pollution*, 2015, vol. 199, pp. 139–147.
- Pagano G., Guida M., Tommasi F., Oral R. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, vol. 115, pp. 40–48.
- Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B., Gerven T.V., Pontikes Y. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 2015, vol. 99, pp. 17–38.
- Moller P., Knappe A., Dulski P. Seasonal variations of rare earths and yttrium distribution in the lowland Havel River, Germany, by agricultural fertilization and effluents of sewage treatment plants. *Applied Geochemistry*, 2014, vol. 41, pp. 62–72.
- Kryukov V.A., Zubkov S.A. Reindustrialization without their REE? *ECO*, 2016, no. 8 (506), pp. 5–24. In Rus.
- Gaivoronsky B.A. Sherlovogorskoe mestorozhdenie [Sherlovogorskoe Deposit]. *Mestorozhdeniya zabaykalya* [Deposit of Transbaikalia]. Moscow, Geoinformark Publ., 1993. Vol. 1, B. 1, pp. 130–133. In Rus.
- Kasatkin A.V., Klopotov K.I., Plasil J. Supergene minerals of Sherlovaya Gora. *Mineralogical almanac: Sherlovaya Gora*, 2014, vol. 19, no. 2, pp. 94–137. In Rus.
- Surgutskaya O.S. Sovremennye sulfaty magniya, tsinka i medi v karyere Sherlovogorskogo mestorozhdeniya (Zabaykalskogo kraja) [Modern sulphates of magnesium, zinc and copper in career of Sherlovogorskoe deposit (Trans-Baikal region)]. *Geologicheskaya evolyutsiya vzaimodeystviya vody s gornymi porodami. Materialy Vserossiyskoy konferentsii s uchastiem inostrannykh uchenykh* [Materials of all-Russian conference with participation of foreign scientists. Geological evolution of the interaction of water with rocks]. Tomsk, NTL Publ. house, 2012. pp. 275–278.
- Yurgenson G.A., Rusal O.S. Ferrous gunningite as a product of modern mineral formation in the career of Sherlovogorsk tin-polymetallic deposit (South-Eastern Transbaikalia). *Lithosphere*, 2014, no. 5, pp. 129–135. In Rus.
- Eremin O.V., Rusal O.S., Epova E.S., Yurgenson G.A. The chemical composition of newly formed minerals from Sherlovogorsk tin-polymetallic deposit. *Mineralogy of technogenesis*, 2015, no. 16, pp. 204–208. In Rus.
- Eremin O.V., Abramov B.N. The distribution of lanthanides and yttrium in the rocks and career waters of Sherlovogorsk tin-polymetallic deposit (East Transbaikalia). *Water: chemistry and ecology*, 2016, no. 1, pp. 18–23. In Rus.
- Taylor S.R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, vol. 28, pp. 1273–1285.
- Vetrov V.A., Kuznetsova I.A., Sklyarova O.A. Baseline levels of the chemical elements in the water of lake Baikal. *Geography and natural resources*, 2013, no. 3, pp. 41–45. In Rus.

14. Korzh V.D. *Geokhimiya elementnogo sostava gidrosfery* [Geochemistry of elemental composition of hydrosphere]. Moscow, Nauka Publ., 1991. 234 p.
15. Dubinin A.V. Geochemistry of rare earth elements in the ocean. *Lithology and mineral resources*, 2004, no. 4, pp. 339–358. In Rus.
16. Bayon G., Toucanne S., Skonieczny C., André L., Bermell S., Cheron S., Dennielou B., Etoubleau J., Freslon N., Gauchery T., Germain Y., Jorry S.J., Ménot G., Monin L., Ponzevera E., Rouget M.-L., Tachikawa K., Barrat J.A. Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, vol. 170, pp. 17–38.
17. Astrom M.A., Nystrand M., Gustafsson J.P., Osterholm P., Nordmyr L., Reynolds J.K., Peltola P. Lanthanoid behaviour in an acidic landscape. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, vol. 74, pp. 829–845.
18. Vakh E.A., Vakh A.S., Kharitonova N.A. The contents of rare earth elements in waters of hypergenesis zone of sulfide ores of gold deposits (Upper Amur region). *Pacific Geology*, 2013, vol. 32, no. 1, pp. 105–115. In Rus.
19. Pérez-López R., Delgado J., Nieto J.M., Márquez-García B. Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): a proxy for fluid–rock interaction and ancient mining pollution. *Chemical Geology*, 2010, vol. 276, pp. 29–40.
20. Eremin O.V., Epova E.S., Filenko R.A., Rusal O.S., Bychinskii V.A. The use of zeolitic rocks in the extraction of metals from mine waters. *Physical and technical problems of mining*, 2017, no. 5, pp. 131–140. In Rus.

*Received: 30 March 2018.*

#### **Information about the authors**

**Ekaterina S. Epova**, Cand. Sc., junior research scientist, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS.

**Olga S. Rusal**, junior research scientist, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS.

**Oleg V. Eremin**, Cand. Sc., research scientist, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS.

УДК 681.5:658.382

## АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ И БЕЗОПАСНОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИИ УЧАСТКОВ ТРУБОПРОВОДОВ С КОНИЧЕСКИМ ПЕРЕХОДНИКОМ

Павлова Эухра Хасановна<sup>1</sup>,  
zpravlova@mail.ru

Азметов Хасан Ахметзиевич<sup>1</sup>,  
azmetov1939@yandex.ru

Дудников Юрий Владимирович<sup>2</sup>,  
rpn02@rpn.gov.ru

<sup>1</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

<sup>2</sup> Федеральная служба по надзору в сфере природопользования (Росприроднадзор) по Республике Башкортостан,  
Россия, 450080, г. Уфа, ул. Менделеева, 148.

**Актуальность.** Особенности геометрических характеристик конического переходника в системе трубопроводов нефтегазовой отрасли при условии действия внутреннего давления приводят к возникновению достаточно высоких напряжений в сечениях соединения переходника с трубопроводом, в ряде случаев превышающие нормативные значения. Это обуславливает необходимость проведения анализа влияния геометрических характеристик трубопровода и конического переходника, внутреннего давления на уровень напряженно-деформированного состояния сооружения и разработки рекомендаций по обеспечению безопасности эксплуатации трубопроводов с коническим переходником.

**Цель исследования:** оценка влияния параметров конструкции конического переходника на уровень механических напряжений в трубопроводе и разработка рекомендаций по обеспечению прочности и безопасности участков трубопровода с коническим переходником.

**Объект:** участок трубопровода с коническим переходником.

**Методы:** теоретические исследования напряженно-деформированного состояния и безопасности эксплуатации участков трубопровода с коническим переходником в условиях действия внутреннего давления.

**Результаты.** Выполнена оценка влияния геометрических характеристик труб и конического переходника на уровень напряжений и безопасность эксплуатации трубопровода в условиях действия внутреннего давления. Предложены рекомендации по повышению безопасности участков трубопроводов с коническим переходником.

**Выводы.** Наличие конических переходников приводит к повышению уровня механических напряжений в стенке трубопровода до 3,3 раза в реальных условиях эксплуатации трубопроводных систем нефтегазовой отрасли. На уровень механических напряжений существенное влияние оказывают отношения толщин стенок трубопровода и конического переходника, угол наклона обрезающей переходника и давление в полости трубопровода. Повышение запаса прочности и безопасности эксплуатации участков трубопроводов с коническим переходником может быть достигнуто соединением переходника с трубопроводом через прямые вставки, принимая стенки переходника и вставки равными по толщине и обеспечивая при этом запасы прочности трубопровода и переходника на одном уровне.

### Ключевые слова:

Трубопровод, конический переходник, напряжения в стенке труб, запас прочности, безопасность.

### Введение

Современные трубопроводные системы нефтегазовой отрасли (магистральные нефтепроводы и газопроводы), эксплуатируются в жестком режиме и характеризуются достаточно высоким уровнем механических напряжений [1–4]. Высокие механические напряжения снижают надёжность, безопасность и ресурс сооружения [5–12]. В ряде случаев высокие напряжения становятся причиной повреждения и нарушения герметичности трубопровода с тяжёлыми последствиями для окружающей среды и экономических показателей [13–16]. В конструкциях трубопроводных систем имеются соединения труб разных диаметров, которые выполняются коническим переходником. Длина конических переходников установлена требованиями [17]. При такой установленной длине переходников взаимное влияние напряженно-де-

формированного состояния сечений его соединения с трубопроводом практически отсутствует [18].

### О методике исследований

В сечениях соединения трубопровода с коническим переходником под действием внутреннего давления возникают повышенные механические напряжения, что приводит к снижению уровня безопасности.

Анализ напряженно-деформированного состояния сечений соединения переходника с трубопроводом большего и меньшего диаметров проводится каждый отдельно. В коническом переходнике по его длине происходит изменение радиуса. Кроме того, толщины стенок конического переходника и соединяемых через конический переходник труб могут иметь различные значения. Указанные



изменения радиуса и толщин стенок приводят к различным локальным возрастаниям радиуса труб под действием внутреннего давления. На достаточно удалённом расстоянии от сечений соединения переходника с трубопроводом возрастание радиуса  $\Delta R$  в сечении трубопровода с радиусом  $R$  и толщиной стенки  $\delta$  под действием внутреннего давления  $p$  определяется по формуле

$$\Delta R = \frac{pR^2}{\delta E}, \quad (1)$$

где  $E$  – модуль упругости металла труб.

Кольцевые напряжения в стенке трубопровода, соответствующие возрастанию радиуса на  $\Delta R$ , будут равны

$$\sigma_{кц} = \frac{pR}{\delta}. \quad (2)$$

Аналогичные кольцевые напряжения для конического переходника определяются по формуле:

$$\sigma_{кц,к} = \frac{pR}{\delta_k \cos \alpha}, \quad (3)$$

где  $\delta_k$  – толщина стенки переходника;  $\alpha$  – угол наклона образующей переходника.

Кроме того, в сечениях соединения конического переходника с трубопроводом под действием внутреннего давления из-за различных по величине локальных возрастаний радиусов труб и конического переходника происходит местный изгиб стенок труб и конического переходника с возникновением напряжений изгиба в стенке труб  $\sigma_{иi}$  и переходника  $\sigma_{иk}$  в продольном направлении. Напряжения изгиба в стенке труб  $\sigma_{иi}$  вызывают появление кольцевых напряжений  $\sigma_{кци}$ , определяемых по формуле

$$\sigma_{кци} = -\nu \sigma_{иi}, \quad (4)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона металла труб ( $\nu=0,3$  для стали).

Кольцевые напряжения  $\sigma_{кц}$  и  $\sigma_{кци}$ , напряжения изгиба  $\sigma_{иi}$  и  $\sigma_{иk}$  в сечениях соединения переходника с трубопроводом определяются в зависимости от радиусов труб, соединяемых с коническим переходником, угла наклона переходника, толщин стенок труб и переходника. Для вычисления  $\sigma_{кц}$ ,  $\sigma_{кци}$ ,  $\sigma_{иi}$  и  $\sigma_{иk}$  воспользуемся расчетными формулами, приведенными в работе [19].

Конические переходники трубопроводов в основном устанавливаются на концевых участках трубопроводов, и поэтому продольные растягивающие напряжения в стенке трубопровода с радиусом  $R_i$ , толщиной стенки  $\delta_i$  от действия внутреннего давления  $p$  будут равны

$$\sigma_{прi} = \frac{pR_i}{2\delta_i}. \quad (5)$$

В стенке конического переходника указанные продольные напряжения

$$\sigma_{прki} = \frac{pR_i}{2\delta_k \cos \alpha}. \quad (6)$$

Максимальные суммарные продольные и кольцевые напряжения в стенке труб и переходника в сечениях их соединения вычисляются суммированием составляющих с учётом их знаков (растягивающие со знаком «плюс» и сжимающие со знаком «минус»). Для трубопроводов большего или меньшего диаметров максимальные кольцевые напряжения вычисляются суммированием напряжений  $\sigma_{кцi}$  и  $\sigma_{кци}$ , а наибольшие суммарные продольные напряжения – суммированием напряжений  $\sigma_{иi}$ ,  $\sigma_{прi}$ . Для конических переходников наибольшие кольцевые напряжения определяются суммированием напряжений  $\sigma_{кциk}$ ,  $\sigma_{кциki}$ , а наибольшие продольные напряжения – суммированием напряжений  $\sigma_{прki}$  и  $\sigma_{иki}$ . Здесь  $\sigma_{кциki}$  определяются по (4), где  $\sigma_{иi}$  равно величине  $\sigma_{иki}$ .

Таким образом, наибольшие суммарные кольцевые  $\sigma_{кци}$  и продольные  $\sigma_{прci}$  напряжения в трубопроводах большего и меньшего диаметров в сечениях их соединения с коническим переходником с учётом (1), (3), (5) и (6) определяются по формулам:

$$\sigma_{кциci} = \sigma_{кци} \bar{\sigma}_{кциTi}, \quad (7)$$

$$\sigma_{прci} = \sigma_{кци} \bar{\sigma}_{прiTi}. \quad (8)$$

Наибольшие суммарные кольцевые  $\sigma_{кци}$  и продольные  $\sigma_{прci}$  напряжения в коническом переходнике в сечениях его соединения с трубопроводом определяются по формулам:

$$\sigma_{кциcki} = \sigma_{кци} \bar{\sigma}_{кциcki}, \quad (9)$$

$$\sigma_{прcki} = \sigma_{кци} \bar{\sigma}_{прcki}. \quad (10)$$

В сечениях соединения переходника с трубопроводом стенки труб и переходника подвергаются одновременно воздействию кольцевых и продольных напряжений. Поэтому проверку прочности и безопасности трубопровода следует производить по энергетической теории прочности с определением эквивалентных напряжений. Наибольшие эквивалентные напряжения в стенке труб в сечениях соединения с переходником определяются по формуле

$$\sigma_{эквм \xi i} = \sigma_{кци} \bar{\sigma}_{эквм \xi i}. \quad (11)$$

Здесь

$$\bar{\sigma}_{эквм \xi i} = [\bar{\sigma}_{кци \xi}^2 + \bar{\sigma}_{пр \xi}^2 + \bar{\sigma}_{кци \xi} \bar{\sigma}_{пр \xi}]^{0,5}, \quad (12)$$

индекс « $\xi$ » обозначает «т», когда параметры напряжений относятся к трубопроводу, или «к», когда параметры напряжений относятся к переходнику.

В аналитических выражениях (7)–(12)  $\sigma_{кци,i}$  определяется по (2) для соответствующих значений  $R$  и  $\delta$ ,  $\bar{\sigma}_{кци,с,Тi}$ ,  $\bar{\sigma}_{пр,с,Тi}$ ,  $\bar{\sigma}_{кци,с,ki}$ ,  $\bar{\sigma}_{пр,с,ki}$ ,  $\bar{\sigma}_{экв,м,\xi i}$  и являются безразмерными параметрами напряжений, определяемыми в зависимости от отношений

$\frac{\delta_k}{\delta_i}$ ,  $\frac{R_i}{\delta_i}$  и угла наклона образующей переходника

$\alpha$ . Анализ расчетных формул (7)–(12) показывает, что закономерности изменений наибольших кольцевых, продольных и эквивалентных напряже-

ний в стенке труб и переходника от их геометрических характеристик могут быть установлены на основе исследования вышеуказанных безразмерных параметров напряжений. Такие исследования носят общий характер, независимый от конкретных значений радиусов труб, толщин стенок переходников и труб.

Одним из основных показателей безопасности трубопроводов является уровень запасов прочности. Известными исследованиями установлено, что достижение повышения запасов прочности снижает интенсивность и риск аварии [5, 20]. Закономерности изменений запасов прочности от внутреннего давления, геометрических характеристик труб и переходника, свойств их металла характеризуют закономерности изменений риска аварий от указанных исходных данных. Запас прочности по пределу прочности  $n_b$  принимается в интервале 1,7...2,5, а по пределу текучести  $n_T$  – в интервале 1,2...2,0.

Таким образом, с использованием безразмерных параметров напряжений для определения запасов прочности имеем:

$$n_{vi} = \frac{\bar{\sigma}_{vi}}{\bar{\sigma}_j}; \quad (13)$$

$$n_{Ti} = \frac{\bar{\sigma}_{Ti}}{\bar{\sigma}_j}, \quad (14)$$

где

$$\bar{\sigma}_{vi} = \frac{\sigma_v \delta_i}{pR_i}; \quad (15)$$

$$\bar{\sigma}_{Ti} = \frac{\sigma_T \delta_i}{pR_i}. \quad (16)$$

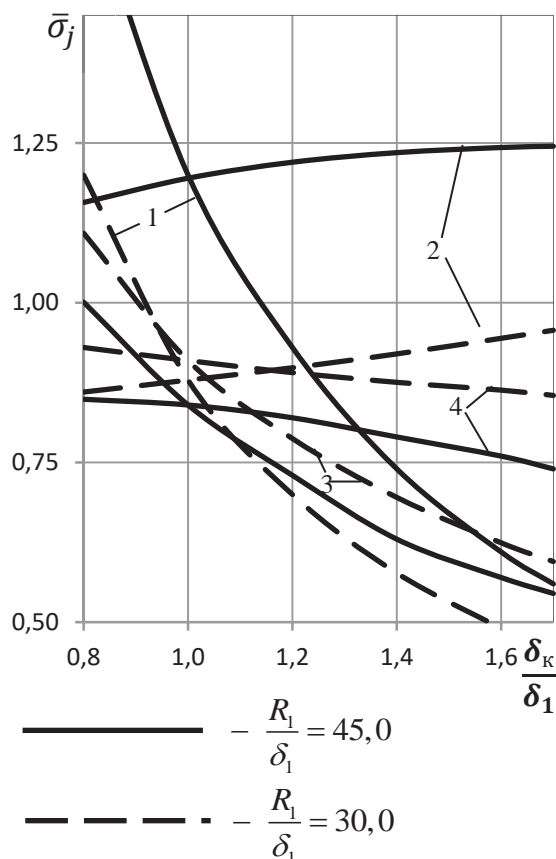
В аналитических выражениях (13)–(16)  $\sigma_v$  – предел прочности и  $\sigma_T$  – предел текучести металла труб;  $\bar{\sigma}_j$  обозначает  $\bar{\sigma}_{кц,с,г}$ ,  $\bar{\sigma}_{пр,с,г}$  или  $\bar{\sigma}_{экв,м,г}$ , а  $n_{vj}$ ,  $n_{Tj}$  – запасы прочности по пределу прочности и пределу текучести при соответствующих кольцевых, продольных и эквивалентных напряжениях.

#### Анализ влияния геометрических характеристик труб и конического переходника на уровень механических напряжений

Проведем анализ напряженного состояния и безопасности трубопроводов с определением наибольших напряжений для некоторых конкретных исходных данных.

На рис. 1 приведены графические зависимости безразмерных параметров напряжений  $\bar{\sigma}_{кцсТ1}$ ,  $\bar{\sigma}_{прсТ1}$ ,  $\bar{\sigma}_{кцсК1}$  и  $\bar{\sigma}_{прсК1}$  от отношения между толщинами стенок  $\frac{\delta_K}{\delta_1}$  при угле наклона конуса 10 град,

$\frac{R_1}{\delta_1} = 30,0$  и  $\frac{R_1}{\delta_1} = 45,0$  ( $R_1$ ,  $\delta_1$  – радиус и толщина стенки трубопровода большего диаметра).



1 –  $\bar{\sigma}_{прсК1}$ ; 2 –  $\bar{\sigma}_{прсТ1}$ ; 3 –  $\bar{\sigma}_{кцсК1}$ ; 4 –  $\bar{\sigma}_{кцсТ1}$

Рис. 1. Графические зависимости параметров напряжений от отношения толщин стенок конического переходника и трубопровода

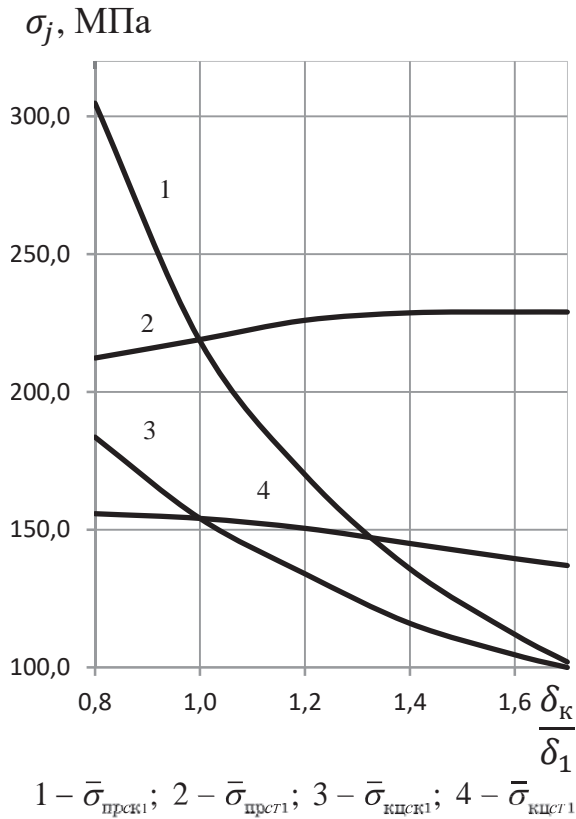
Fig. 1. Graphical dependences of the stress parameters on the ratio of wall thicknesses of the conical adapter and the pipeline

Изменение  $\frac{\delta_K}{\delta_1}$  приводит к существенному изменению параметров напряжений. Увеличение отношения  $\frac{\delta_K}{\delta_1}$  приводит в целом к снижениям параметров

$\bar{\sigma}_{кцсТ1}$ ,  $\bar{\sigma}_{кцсК1}$  и  $\bar{\sigma}_{прсК1}$  и, соответственно, к снижениям напряжений  $\sigma_{кцсК1}$ ,  $\sigma_{кцсК1}$  и  $\sigma_{прсК1}$  при неизменном значении  $\delta_1$ . Параметр  $\bar{\sigma}_{прсТ1}$  для анализируемых вариантов с увеличением  $\frac{\delta_K}{\delta_1}$  несколько

повышается, что вызвано повышением локального изгибающего момента с увеличением разности толщин стенок соединяемых между собой трубопровода и конического переходника.

На рис. 2 даны графические зависимости напряжений  $\sigma_{кцсТ1}$ ,  $\sigma_{прсТ1}$ ,  $\sigma_{кцсК1}$  и  $\sigma_{прсК1}$  от отношения  $\frac{\delta_K}{\delta_1}$  при давлении  $p=4,0$  МПа в полости трубопровода с радиусом  $R_1=50,4$  см и толщиной стенки  $\delta_1=1,1$  см.



**Рис. 2.** Графические зависимости напряжений  $\sigma_{\text{прск1}}$ ,  $\sigma_{\text{прсг1}}$ ,  $\sigma_{\text{кцск1}}$  и  $\sigma_{\text{кцсг1}}$  от  $\frac{\delta_k}{\delta_1}$  при рабочем давлении  $p=4,0$  МПа

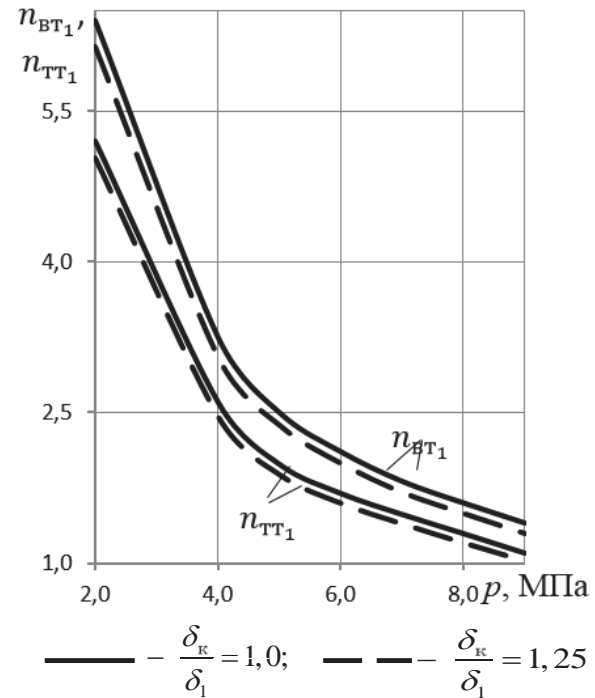
**Fig. 2.** Graphical dependences of tensions  $\sigma_{\text{прск1}}$ ,  $\sigma_{\text{прсг1}}$ ,  $\sigma_{\text{кцск1}}$  and  $\sigma_{\text{кцсг1}}$  on  $\frac{\delta_k}{\delta_1}$  at operating pressure  $p=4,0$  МПа

С уменьшением  $\frac{\delta_k}{\delta_1}$ , как видно из рис. 2, происходит увеличение напряжений  $\bar{\sigma}_{\text{кцсг1}}$ ,  $\bar{\sigma}_{\text{кцск1}}$ ,  $\bar{\sigma}_{\text{пр.с.к1}}$  и незначительное снижение  $\bar{\sigma}_{\text{прсг1}}$ . Кольцевое напряжение на достаточно протяженном участке без конического переходника для рассматриваемого трубопровода при  $p=4,0$  МПа равно 183,5 МПа, а продольное – 91,7 МПа.

На рис. 3 приведены графические зависимости запасов прочности  $n_{\text{вг1}}$  и  $n_{\text{тг1}}$ , вычисленные по (13) и (14), от внутреннего давления  $p$  для сечения соединения трубопровода (с радиусом  $R_1=50,45$  см, толщиной стенки  $\delta_1=1,1$  см) и конического переходника при  $\frac{\delta_k}{\delta_1}=1,0$  и  $\frac{\delta_k}{\delta_1}=1,25$ , угле наклона  $\alpha=10$  град.

Металл трубы и конического переходника имеет предел прочности  $\sigma_b=550,0$  МПа и предел текучести  $\sigma_t=450,0$  МПа. При вычислениях запасов прочности параметр  $\bar{\sigma}_j$  обозначает  $\bar{\sigma}_{\text{эквг1}}$ , который вычислен по (12). При  $\frac{\delta_k}{\delta_1}=1,0$  с увеличением вну-

треннего давления от 4,0 до 5,0 МПа запас прочности снижается в 1,25 раза. Вместе с тем увеличение  $\frac{\delta_k}{\delta_1}$  от 1,0 до 1,25 для рассматриваемых вариантов на значения запасов прочности существенно не влияет.

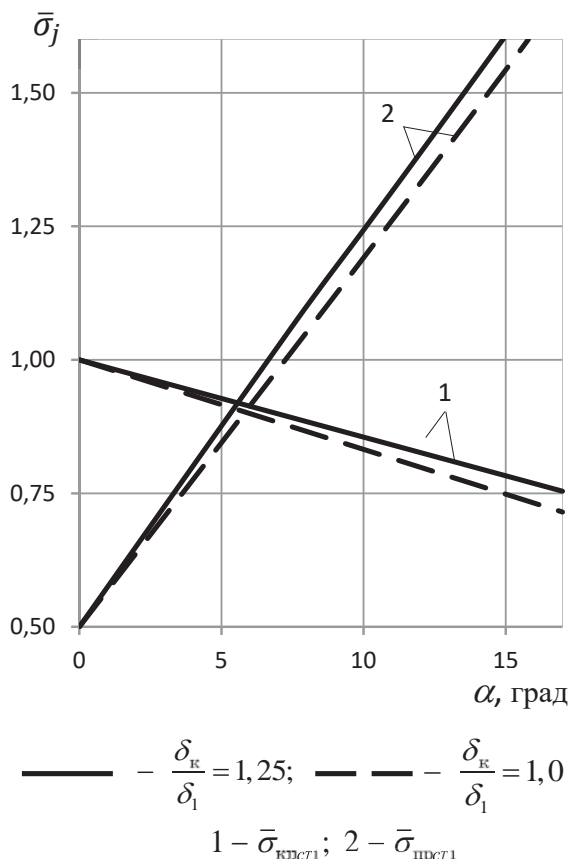


**Рис. 3.** Графические зависимости запасов прочности конического переходника трубопровода от внутреннего давления

**Fig. 3.** Graphic dependences of margins of safety of the pipeline conical transition on internal pressure

На рис. 4 приведены графические зависимости безразмерных параметров напряжений  $\bar{\sigma}_{\text{кцсг1}}$  и  $\bar{\sigma}_{\text{прсг1}}$  от угла наклона  $\alpha$  образующей конического переходника при разных значениях  $\frac{\delta_k}{\delta_1}$ . Увеличение угла  $\alpha$  для анализируемых вариантов приводит к снижению параметра кольцевых напряжений  $\bar{\sigma}_{\text{кцсг1}}$  и повышению параметра продольных напряжений  $\bar{\sigma}_{\text{прсг1}}$ .

При значениях  $\frac{\delta_k}{\delta_1}$ , равных 1,25, параметры  $\bar{\sigma}_{\text{кцсг1}}$  и  $\bar{\sigma}_{\text{прсг1}}$  больше, чем при  $\frac{\delta_k}{\delta_1}=1,0$ . Расчеты показали, что в области малых значений угла  $\alpha$  влияние изменения величины  $\frac{\delta_k}{\delta_1}$  на параметры  $\bar{\sigma}_{\text{кцсг1}}$  и  $\bar{\sigma}_{\text{прсг1}}$ , уровень напряжённого состояния, запасы прочности и безопасность сооружения более существенны.



**Рис. 4.** Графические зависимости  $\bar{\sigma}_{\text{кстл}}$ ,  $\bar{\sigma}_{\text{пстл}}$  от угла наклона образующей переходника

**Fig. 4.** Graphical dependences of  $\bar{\sigma}_{\text{kstl}}$ ,  $\bar{\sigma}_{\text{pstl}}$  on the adapter inclination angle

#### Сопоставление и обсуждение результатов исследований

Проведем анализ полученных результатов исследований. Сопоставление результатов исследований показывает, что на участке с коническим переходником для анализируемых вариантов по сравнению с участком с постоянным радиусом продольные напряжения повышаются до 3,3 раза. Кольцевые напряжения равны или меньше на участке с коническим переходником по сравнению с участком с постоянным радиусом поперечному сечению трубы, т. е. с участком, где отсутствует переходник. Увеличение внутреннего давления значительно снижает запас прочности и безопасность трубопровода. Проведена оценка влияния конических переходников на ресурс трубопроводной системы, оцениваемого числом пусков-остановок работы трубопровода до разрушения его участ-

ка с коническим переходником, по формулам Мэнсона, приведенным в работе [21]. Наличие конических переходников повышает уровень напряжений, снижает ресурс и безопасность трубопроводной системы в целом. При этом значения внутреннего давления  $p$ , отношения  $\frac{\delta_k}{\delta_1}$ , угла  $\alpha$  и их изменения существенно влияют на ресурс. Так, например, при  $R_1=50,45$  см, толщине стенки  $\delta_1=1,1$  см,  $\alpha=10$  град,  $\sigma_s=550,0$  МПа,  $p=5,0$  МПа изменение  $\frac{\delta_k}{\delta_1}$  от 1,0 до 1,25 снижает ресурс в 1,3 раза. Для указанных исходных данных повышение рабочего давления  $p$  от 5,0 до 6,0 МПа при  $\frac{\delta_k}{\delta_1} = 1,0$  снижает ресурс до 3,9 раза. При уменьшении угла  $\alpha$  от 10 до 7,5 град ( $p=4,0$  МПа,  $\frac{\delta_k}{\delta_1} = 1,25$ ) происходит повышение числа циклов до разрушения, т. е. ресурса, до 2,0 раза.

В целом анализ показывает, что с целью повышения прочности и уровня безопасности участков трубопровода с коническим переходником следует предусмотреть соединение переходника с трубопроводом через прямые вставки, а стенки переходника и вставок принять равными по толщине, обеспечивая при этом на одном уровне запасы прочности трубопровода и переходника.

#### Заключение

Выполнен анализ напряженно-деформированного состояния и безопасности эксплуатации участков трубопроводов с коническим переходником. Проведена оценка влияния геометрических характеристик труб и конического переходника, механических свойств их металла и значений внутреннего давления на уровень напряжений и безопасность эксплуатации трубопроводов. Установлено, что наличие переходника существенно повышает уровень напряжений в трубопроводе и снижает безопасность сооружения.

Даны рекомендации по повышению прочности и безопасности эксплуатации участков трубопроводов с коническим переходником, заключающиеся в том, что соединение переходника с трубопроводом следует осуществлять через прямую вставку толщиной стенки, равной толщине стенки переходника, с целью обеспечения равных запасов прочности трубопровода и переходника.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азметов Х.А., Павлова З.Х. Определение продольных усилий в подземном действующем трубопроводе в условиях его продольно-поперечного изгиба // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефте- и нефтепродуктов. – 2014. – Вып. 1 (95). – С. 30–36.
2. Мазур И.И., Иванцов О.М. Безопасность трубопроводных систем. – М.: НК «Елима», 2004. – 104 с.
3. Павлова З.Х. Исследование напряженно-деформированного состояния труб магистральных нефтепроводов в условиях изменений технологического режима перекачки // Нефтегазовое дело. – 2014. – № 1. – Т. 12. – С. 91–96.
4. Исследование напряженного состояния сварных тройниковых соединений действующих нефтепродуктопроводов / В.В. Ерофеев, Р.Г. Шарафиев, Р.А. Гильманшин, А.А. Альмухаметов, И.Р. Сагадеев, Р.Р. Макулов, И.З. Тимергалиев // Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ. – 2017. – № 2. – С. 91–103.
5. Махутов Н.А., Пермяков В.Н. Ресурс безопасной эксплуатации сосудов и трубопроводов. – Новосибирск: Изд-во «Наука», 2005. – 516 с.
6. True W. Pipeline safety progress noted at API pipeline conference // Oil & Gas Journal. – 2002. – V. 100. – № 18. – P. 38–40.
7. Unpiggable oil and gas pipeline condition forecasting models / M.S.A. El-Abbasy, A.B. Senouci, T.A. Zayed, L.A. Parvizesedghy, F.A. Mirahadi // Journal of Performance of Constructed Facilities. – 1 February 2016. – V. 30. – Iss. 1. – P. 130–135.
8. Pettitt G.A., Pennicott P.B. Use of bowties for pipeline safety management // 11<sup>th</sup> International Pipeline Conference: Proc. of the Biennial International Pipeline Conference. IPC. – Calgary, Canada, 2016. – V. 2. – P. 81–89.
9. Development and implementation of a risk based prioritization methodology for maop reconfirmation of gas transmission facilities / W.A. Sloterdijk, M.A. Hommes, R.A. Coster, T.B. Rovella, S.C. Herbison // 11<sup>th</sup> International Pipeline Conference: Proc. of the Biennial International Pipeline Conference. IPC. – Calgary, Canada, 2016. – V. 1. – P. 244–253.
10. Weichel M. Use of field-owned risk registers as a means of improving employee awareness of risk and operational safety // 10<sup>th</sup> International Pipeline Conference, IPC 2014: Proc. of the Biennial International Pipeline Conference, IPC. – Calgary, Canada, 2014. – V. 3. – P. 231–236.
11. Saleem O., Kovach S. Facility risk profile: a methodology of putting various risk assessment information to work // The Journey Continues: SPE International Conference on Health, Safety and Environment 2014. – Long Beach, CA; United State, 2014. – V. 2. – P. 703–706.
12. Гумеров К.М., Ракова Л.Н., Сильвестров С.А. Изменение механических свойств сварных элементов магистральных трубопроводов при длительной эксплуатации // Современные проблемы сварочного производства: сб. науч. тр. / под ред. М.А. Иванова, И.А. Ильина. – Челябинск: ИЦЮУрГУ, 2016. – С. 83–90.
13. Обеспечение безопасной эксплуатации магистральных нефте- и нефтепродуктопроводов оптимальным размещением линейной запорной арматуры / А.Г. Гумеров, Х.А. Азметов, Н.В. Григорьева, З.Х. Павлова // Безопасность жизнедеятельности. – 2008. – № 3. – С. 44–46.
14. Probabilistic performance assessment of fiber optic leak detection systems / A.A. Aljaroudi, F.A. Khan, A.B. Akinturk, M.A. Haddara // Journal of Offshore Mechanics and Arctic Engineering. – April 01, 2016. – V. 138. – Iss. 2. – P. 21–27.
15. Wang R.A., Tong S.B. Research on damage assessment of corroded oil and gas pipelines based on fracture mechanics // 5<sup>th</sup> International Conference on Electrical Engineering and Automatic Control, CEEAC 2008. – Mexico City, Mexico, 2016. – V. 367. – P. 751–758.
16. Shaik M.R. Pipeline integrity assessment-methodology // ASME 2015 India International Oil and Gas Pipeline Conference, IOGPC 2015. – New Delhi, India, 2015. – V. 1. – P. 35–43.
17. СП 36.13330.2012. Магистральные трубопроводы. – М.: Госстрой, 2013. – 99 с.
18. Федосеев В.И. Сопротивление материалов. – М.: Наука, 1970. – 544 с.
19. Бородавкин П.П., Синюков А.М. Прочность магистральных трубопроводов. – М.: Недра, 1984. – 245 с.
20. Дефектность труб нефтепроводов и методы их ремонта / А.Г. Гумеров, К.М. Ямалеев, Р.С. Гумеров, Х.А. Азметов. – М.: Недра, 1998. – 252 с.
21. Биргер И.А., Мавлютов Р.Р. Сопротивление материалов. – М.: Недра, 1986. – 560 с.

*Поступила 30.03.2018 г.*

## Информация об авторах

**Павлова З.Х.**, доктор технических наук, профессор кафедры электротехники и электрооборудования предприятий Уфимского государственного нефтяного технического университета.

**Азметов Х.А.**, доктор технических наук, профессор кафедры сооружения и ремонта газонефтепроводов и газонетехранилищ Уфимского государственного нефтяного технического университета.

**Дудников Ю.В.**, доктор технических наук, руководитель управления Федеральной службы по надзору в сфере природопользования (Росприроднадзора) по Республике Башкортостан.

UDC 681.5:658.382

## ANALYSIS OF STRESS-STRAIN STATE AND SAFE EXPLOITATION OF PIPELINE SECTION WITH A CONIC ADAPTER

**Zukhra Kh. Pavlova**<sup>1</sup>,

zpavlova@mail.ru

**Khasan A. Azmetov**<sup>1</sup>,

azmetov1939@yandex.ru

**Yuriy V. Dudnikov**<sup>2</sup>,

rpn02@rpn.gov.ru

<sup>1</sup> Ufa State Petroleum Technological University,  
1, Kosmonavtov street, Ufa, 450062, Russia.

<sup>2</sup> Department of Federal Service for Supervision of the Use of Natural Resources in the Republic of Bashkortostan,  
148, Mendeleev street, Ufa, 450080, Russia.

**The relevance.** The features of conical adapter geometric characteristics in oil and gas industry pipeline system under the condition of internal pressure action lead to the appearance of sufficiently high stresses in the sections of connection of an adapter with a pipeline, in some cases exceeding the normative values. This makes it necessary to analyze the influence of the geometric characteristics of the pipeline and the conical adapter, the internal pressure on the level of strained-deformed state of the structure, and develop a proposal for recommendations on ensuring the safety of operation of pipelines with a conical adapter.

**The main aim** of the research is the evaluation of the effect of the conical adapter design parameters on the level of mechanical stresses in the pipeline and the development of recommendations for ensuring the strength and safety of pipeline sections with a conical adapter.

**Object** of the research is the section of the pipeline with a conical adapter.

**Methods** of the research are the theoretical studies of the stress-strain state and exploitation safety of pipeline sections with a conical adapter under conditions of internal pressure.

**Results.** The authors have evaluated the effect of the geometric characteristics of the pipes and the conical adapter on the stress level and the exploitation safety of the pipeline under the effect of internal pressure and proposed the recommendations for improving the safety of sections of pipelines with a conical adapter.

**Conclusions.** The presence of conical adapters results in increasing level of pipeline wall mechanical stresses up to 3,3 times in the real operating conditions of oil and gas pipeline systems industry. The level of mechanical stresses is significantly influenced by the ratio of the thickness of the walls of the pipeline and the conical adapter, generatrix adapter inclination angle and the pipeline cavity pressure. Increasing the safety margin and safety of operation of pipeline sections with a tapered adapter can be achieved by connecting the adapter with the pipeline through straight inserts, taking the walls of the adapter and inserts equal in thickness, while ensuring the strength of the pipeline and the adapter at the same level.

### Key words:

Pipeline, conical adapter, stress in a wall of pipes, margin of safety, safety.

### REFERENCES

1. Azmetov Kh.A., Pavlova Z.Kh. Longitudinal force in underground pipelines under the longitudinal and transverse bending during operation. *Problems of gathering, treatment and transportation of oil and oil products*, 2014, Iss. 1 (95), pp. 30–36. In Rus.
2. Mazur I.I., Ivantsov O.M. *Bezopasnost' truboprovodnykh sistem* [Safety of pipeline systems]. Moscow, Elima Publ., 2004. 104 p.
3. Pavlova Z.Kh. Study of the stress-strain state of trunk oil pipelines in conditions of changes in the technological pumping regime. *Oil and gas business*, 2014. no. 1, pp. 91–96. In Rus.
4. Erofeev V.V., Sharafiev R.G., Gilmanshin R.A., Almuhametov A.A., Sagadeev I.R., Makulov R.R., Timergaliev I.Z. Investigation of the stressed state of welded tee connections of existing oil product pipelines. *Construction and operation of oil and gas pipelines, bases and storage facilities*, 2017, no. 2, pp. 91–103. In Rus.
5. Mahutov N.A., Permyakov V.N. *Resurs bezopasnoyekspluatatsii sudovitruboprovodov* [The resource of safe operation of vessels and pipelines]. Novosibirsk, Nauka Publ., 2005. 516 p.
6. True W. Pipeline safety progress noted at API pipeline conference. *Oil & Gas Journal*, 2002, vol. 100, no. 18, pp. 38–40.
7. El-Abbasy M.S.A., Senouci A.B., Zayed T.A., Parvizsedghy L.A., Mirahadi F.A. Unpiggable oil and gas pipeline condition forecasting models. *Journal of Performance of Constructed Facilities*, 1 February 2016, vol. 30, Iss.1, pp. 130–135.
8. Pettitt G.A., Pennicott P.B. Use of bowties for pipeline safety management. *11<sup>th</sup> International Pipeline Conference: Proc. of the Biennial International Pipeline Conference, IPC*. Calgary, Canada, 2016. Vol. 2, pp. 81–89.
9. Sloterdijk W.A., Hommes M.A., Coster R.A., Rovella T.B., Herbison S.C. Development and implementation of a risk based prioritization methodology for maop reconfirmation of gas transmission facilities. *11<sup>th</sup> International Pipeline Conference: Proc. of the Biennial International Pipeline Conference, IPC*. Calgary, Canada, 2016. Vol. 1, pp. 244–253.
10. Weichel M. Use of field-owned risk registers as a means of improving employee awareness of risk and operational safety. *10<sup>th</sup> International Pipeline Conference, IPC 2014: Proc. of the Biennial International Pipeline Conference, IPC*. Calgary, Canada, 2014. Vol. 3, pp. 231–236.
11. Saleem O., Kovach S. Facility risk profile: a methodology of putting various risk assessment information to work. *The Journey*

- Continues. SPE International Conference on Health, Safety and Environment 2014*. Long Beach, CA, United State, 2014. Vol. 2, pp. 703–706.
12. Gumerov K.M., Rakova L.N., Silvestrov S.A. Izmenenie mekhanicheskikh svoystv svarnykh elementov magistralnykh truboprovodov pri dlitelnoy ekspluatatsii [Change in mechanical features of welding elements in pipelines at long-term operation]. *Sovremennye problemy svarochnogo proizvodstva* [Current welding problems]. Eds. M.A. Ivanov, I.A. Ilyin. Chelyabinsk, SUSUPubl. Center, 2016. pp. 83–90.
  13. Gumerov A.G., Azmetov H.A., Grigoreva N.V., Pavlova Z.H. Maintenance of safe operation of the main oil and oil product pipelines by the optimal placement of the linear stop valves. *Safety of vital activity*, 2008, no. 3. pp. 44–46. In Rus.
  14. Aljaroudi A.A., Khan F.A., Akinturk A.B., Haddara M.A. Probabilistic performance assessment of fiber optic leak detection systems. *Journal of Offshore Mechanics and Arctic Engineering*, April 01, 2016, vol. 138, Iss. 2, pp. 21–27.
  15. Wang R.A., Tong S.B. Research on damage assessment of corroded oil and gas pipelines based on fracture mechanics. *5<sup>th</sup> International Conference on Electrical Engineering and Automatic Control, CEEAC 2008*. Mexico City, Mexico, 2016. Vol. 367, pp. 751–758.
  16. Shaik M.R. Pipeline integrity assessment methodology. *ASME 2015 India International Oil and Gas Pipeline Conference, IOGPC 2015*. New Delhi, India, 2015. Vol. 1, pp. 35–43.
  17. SP 36.13330.2012. *Magistralnye truboprovody* [Trunk pipelines]. Moscow, Gosstroj, 2013. 99 p.
  18. Feodosev V.I. *Soprotivlenie materialov* [Strength of materials]. Moscow, Nauka Publ., 1970. 544 p.
  19. Borodavkin P.P., Sinyukov A.M. *Prochnost magistralnykh truboprovodov* [Strength of main pipelines]. Moscow, Nedra Publ., 1984. 245 p.
  20. Gumerov A.G., Yamaleev K.M., Gumerov R.S., Azmetov Kh.A. *Defektnost trub nefteprovodov i metody ikh remonta* [Defectiveness of oil pipelines and methods of their repair]. Moscow, Nedra Publ., 1998. 252 p.
  21. Birger I.A., Mavlyutov R.R. *Soprotivlenie materialov* [Resistance of materials]. Moscow, Nedra Publ., 1986. 560 p.

Received: 30 March 2018.

#### Information about the authors

**Zukhra Kh. Pavlova**, Dr. Sc., professor, Ufa State Petroleum Technological University.

**Khasan A. Azmetov**, Dr. Sc., professor, Ufa State Petroleum Technological University.

**Yuriy V. Dudnikov**, Dr. Sc., Department of Federal Service for Supervision of the Use of Natural Resources in the Republic of Bashkortostan.

УДК 622.276.346.2

## АНАЛИЗ ПРИЧИН РОСТА ГАЗОВОГО ФАКТОРА НА ПОЗДНИХ СТАДИЯХ РАЗРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

**Баймухаметов Мурат Казбекович<sup>1</sup>,**

BaimukhametovMK@ufanipi.ru

**Гулишов Дмитрий Сергеевич<sup>1</sup>,**

GulishovDS@ufanipi.ru

**Михайлов Валерий Германович<sup>1</sup>,**

MikhaylovVG@ufanipi.ru

**Пономарев Александр Иосифович<sup>2</sup>,**

pnmrv@mail.ru

**Топольников Андрей Сергеевич<sup>1</sup>,**

TopolnikovAS@ufanipi.ru

<sup>1</sup> ООО «РН-УфаНИПИнефть»,

Россия, 450103, г. Уфа, ул. Бехтерева, 3/1.

<sup>2</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет,

Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

<sup>3</sup> ЗАО «Ижевский нефтяной научный центр»

Россия, 426008, г. Ижевск, ул. Свободы, 175.

**Актуальность** работы обусловлена необходимостью описания и прогнозирования роста газового фактора на высокообводненных нефтяных месторождениях на поздних стадиях разработки.

**Цель исследования:** обоснование явления увеличения промышленного газового фактора в процессе разработки месторождений на поздней стадии на основе изучения эффекта растворения нефтяного газа в попутно-добываемой воде и анализа условий сепарации нефти на объектах ее подготовки.

**Методы.** Для моделирования растворения легких углеводородных компонентов нефти в воде используется модифицированное уравнение состояния Соаве–Редлиха–Квонга с учетом минерализации воды. Для оценки уноса легких компонентов нефти в газовую фазу при сепарации на дожимных насосных станциях и центральном пункте сбора нефти в зависимости от термобарических условий сепарации использован программный комплекс Aspen HYSYS.

**Результаты.** На основе моделирования показано, что при увеличении обводненности скважин на месторождениях, разрабатываемых с поддержанием пластового давления закачкой воды при давлениях выше давления насыщения нефти, происходит рост промышленного газового фактора. Этот рост вызывается с одной стороны выделением легких углеводородных компонентов из попутно-добываемой воды, с другой стороны – увеличением температуры сепарации нефти на объектах поверхностной структуры (ДНС, УПСВ, ЦПС). При этом вклад растворенного в воде газа преобладает: при обводненности свыше 90–95 % промышленный газовый фактор может вырастикратно по сравнению с газосодержанием пластовой нефти. Увеличение температуры сепарации нефти на 5–10 °С дает дополнительное увеличение газового фактора на 5–10 % из-за перехода части жидких углеводородов в газообразное состояние.

**Ключевые слова:**

Пласт, скважина, нефть, обводненность, температура, газосодержание, газовый фактор, сепарация, моделирование.

### Введение

В последнее время, когда многие нефтяные месторождения Западной Сибири стали входить в завершающую стадию разработки, по-новому выявилась проблема увязки промышленного газового фактора с его утвержденным проектным значением. На многих таких месторождениях, эксплуатируемых в режиме активного заводнения с пластовым давлением выше давления насыщения нефти газом, из-за значительного превышения промышленного газового фактора над проектным значением накопленный объем попутного нефтяного газа уже заметно превосходит его начальные извлекаемые запасы.

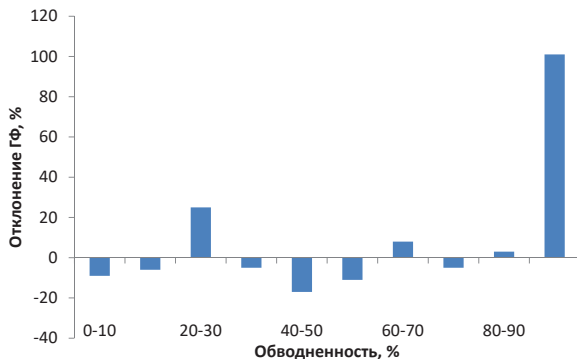
Многочисленные промышленные и лабораторные исследования [1–4] показывают, что при увеличении об-

водненности продукции нефтедобывающих скважин происходит рост замеренного газового фактора за счет выделения растворенного газа из пластовой воды. В пластовых условиях при контакте нагнетаемой воды и нефти происходит диффузия легких газовых компонентов нефти (азот, углекислый газ, метан, этан, пропан) в воду, в том числе из неизвлекаемой части запасов нефти. В результате вода насыщается газом, а нефть становится более вязкой и тяжелой. Согласно данным исследований, приведенных в работах [5–8], плотность как добываемой, так и неизвлекаемой нефти может изменяться на 10–20 кг/м<sup>3</sup>, а коэффициент динамической вязкости – до 30 % от своего начального значения. При этом газонасыщенность невовлеченных в разработку запасов нефти соответственно снижается.



При высокой обводненности суммарный объем растворенного в воде газа становится сопоставимым с объемом газа, растворенным в добываемой нефти, что сказывается на величине газового фактора. Статистический анализ замеров газового фактора на устье скважин для одного из добывающих предприятий Западной Сибири показал, что при обводненности продукции скважин свыше 90 % наблюдается двукратное превышение промышленного газового фактора над проектным значением (рис. 1).

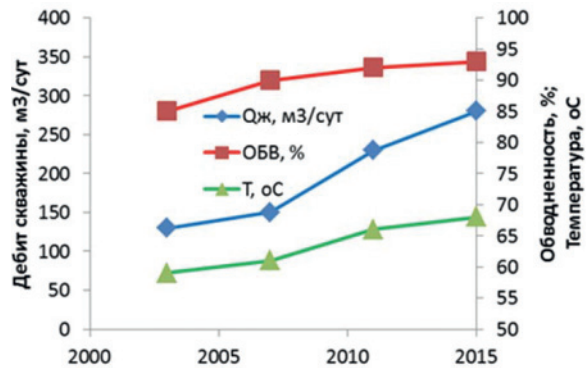
Увеличение обводненности продукции нефтедобывающих скважин сказывается не только на увеличении газового фактора, но и на термодинамических условиях подготовки нефти. С ростом обводненности при удержании объемов добычи нефти увеличивается дебит скважин по жидкости, ее теплоемкость и скорость движения многофазного потока по лифтовым колоннам в скважинах и наземным трубопроводам (рис. 2). Рост объемов добычи жидкости приводит к повышению ее температуры на объектах подготовки нефти, где осуществляется сепарация газа от нефти. Поскольку с увеличением температуры часть углеводородов из нефти начинает переходить в газообразное состояние, то объем сепарированного газа увеличивается, а товарной нефти снижается. Газовый фактор как промышленная эксплуатационная характеристика добычи углеводородов, равный отношению объема газа к массе нефти, при этом возрастает.



**Рис. 1.** Отклонение замеренных значений газового фактора от проектных в зависимости от обводненности продукции (по данным выборки из 120 скважин одного из нефтедобывающих предприятий Западной Сибири)

**Fig. 1.** Deviation of the measured gas-oil ratio (GOR) values from the design ones depending on the water cutting of well production (according to a sample of 120 wells of one of the oil-producing companies in Western Siberia)

Ниже приводятся результаты моделирования изменения газового фактора, связанные с ростом обводненности месторождений на поздней стадии разработки. Рассматриваются обе причины повышения газового фактора – выделение растворенного газа из попутно-добываемой воды и унос жидких углеводородов с газом сепарации при подготовке нефти. Для реальных промышленных условий проводится оценка вклада каждой из причин в увеличение газового фактора.



**Рис. 2.** Характерные изменения во времени дебита, обводненности и температуры на устье добывающей скважины на примере одного из месторождений Западной Сибири

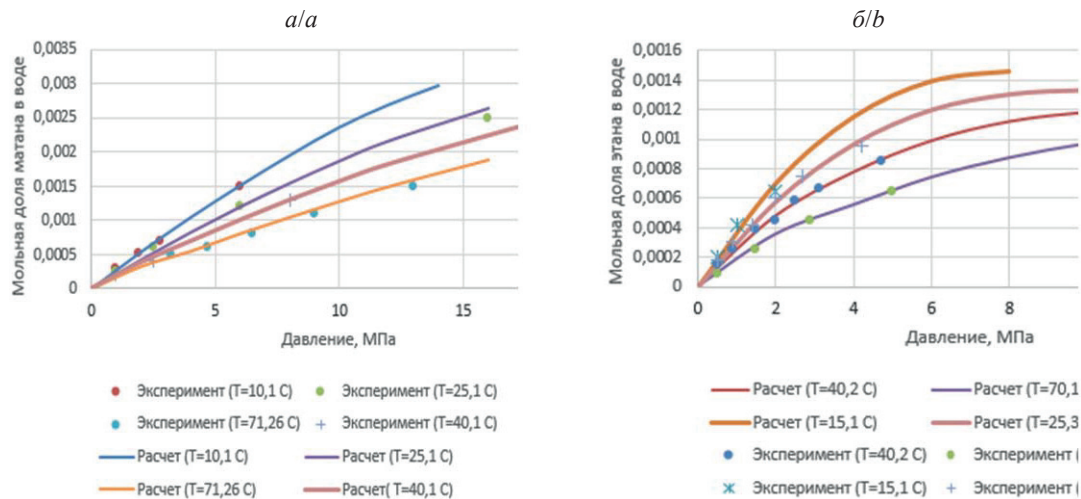
**Fig. 2.** Characteristic changes in time flow rate, water content and temperature at the well head of the production well by the example of one of the Western Siberian deposits

#### Моделирование изменения газового фактора от обводненности за счет растворения легких углеводородных компонентов в воде

При прогнозировании разработки месторождений в условиях, когда пластовое давление не опускается ниже давления насыщения, традиционно принято считать, что объем добычи попутного нефтяного газа однозначно связан только с объемом добычи нефти и ее начальным газосодержанием, поскольку растворимость газа в воде существенно меньше, чем в нефти. Однако промышленные замеры и лабораторные эксперименты показывают, что на величину газового фактора также влияет объем добываемой воды, причем при высокой обводненности эта зависимость становится критической для запроектированной без учета роста газового фактора технологии промышленной подготовки нефти и газа [1–4].

При низких давлениях растворимость газовых смесей в воде определяется весьма просто – по растворимости отдельных газовых компонентов. В пластовых условиях, при высоких давлениях и температурах, оценка растворимости газов в минерализованной воде требует привлечения сложных методов расчета [9]. Для моделирования растворимости газа в пластовой воде нами рассмотрена четырехкомпонентная система вода–метан–этан–пропан, характеризующаяся ярко выраженной полярностью молекул, которую необходимо учитывать при составлении уравнения состояния [10]. Ограничение числа компонентов системы обусловлено тем, что растворимость легких компонентов нефти в воде резко падает при увеличении в молекуле атомов углерода, поэтому растворимостью бутана и более тяжелых компонентов можно пренебречь.

Известны исследования по модификации уравнения состояния Пенга–Робинсона, адаптированного для расчета смеси полярных компонентов [11, 12]. В данной работе аналогично исследованию [13] предлагается использовать модифициро-



**Рис. 3.** Сравнение расчетных и экспериментальных [17, 18] зависимостей от давления мольных долей метана (а) и этана (б), растворенных в воде при разных значениях температуры

**Fig. 3.** Comparison of calculated and experimental [17, 18] pressure dependencies of mole fractions of methane (a) and ethane (b), dissolved in water at different temperatures

важное *Mathias* [14] уравнение состояния в форме Соаве–Редлиха–Квонга [15, 16]:

$$P = \frac{RT}{\vartheta - b} \frac{a}{\vartheta(\vartheta + b)},$$

где  $P$  – давление;  $T$  – температура;  $\vartheta$  – молярный объем;  $a$  и  $b$  – параметры, характеризующие силу межмолекулярного притяжения и объем молекул каждого компонента.

Выбор уравнения состояния Соаве–Редлиха–Квонга для описания смеси веществ с полярными молекулами объясняется тем, что эта модификация уравнения Редлиха–Квонга, несмотря на простоту, является достаточно эффективной и позволяет улучшить моделирование PVT-свойств как паровой, так и равновесной газонасыщенной жидкости [10, 17].

Для расчета фазового равновесия используется условие равенства летучестей жидкой и газообразной фазы для  $i$ -компонента в форме:

$$x_i \hat{\Phi}_i^L(T, P, x_i) = y_i \hat{\Phi}_i^V(T, P, y_i),$$

где  $x_i$ ,  $y_i$  – молярные доли  $i$ -го компонента для жидкой и газообразной фазы соответственно;  $\hat{\Phi}_i^L$  и  $\hat{\Phi}_i^V$  – коэффициенты летучести компонентов жидкости и газа, определяемые с учетом бинарного взаимодействия молекул чистых компонентов в смеси из условия фазового равновесия в форме Брусилковского [10]. На рис. 3 показано сравнение расчетных и экспериментальных [17, 18] мольных долей метана и этана, растворенных в чистой воде при разных значениях температуры.

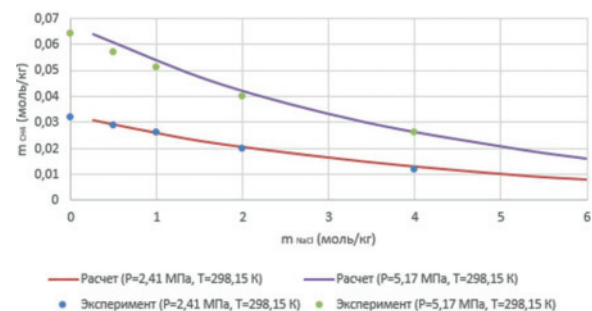
В промысловых условиях вода содержит растворенные минеральные соли, которые влияют на растворимость газов. Для моделирования фазового равновесия в системе углеводороды–минерализованная вода был использован подход, изложенный в работах [12, 19, 20], который основан на модификации уравнения для определения коэффициента летучести жидкой фазы. На рис. 4 приведено срав-

нение замеренных и расчетных концентраций метана, растворенного в воде с различной концентрацией соли NaCl. Из зависимостей на рис. 4 следует, что с ростом концентрации соли в воде растворимость метана при заданной температуре падает.

На основе описанной выше модели была построена кривая изменения газового фактора в ретроспективе на примере одного из месторождений Западной Сибири, на котором в последние годы наблюдается устойчивый рост газового фактора. Для известной зависимости обводненности продукции скважин от времени  $wc(t)$  и фиксированного газосодержания пластовой нефти газовый фактор  $\Gamma$ , равный по определению отношению объемов газа и нефти, приведенных к нормальным условиям, определяется по формуле:

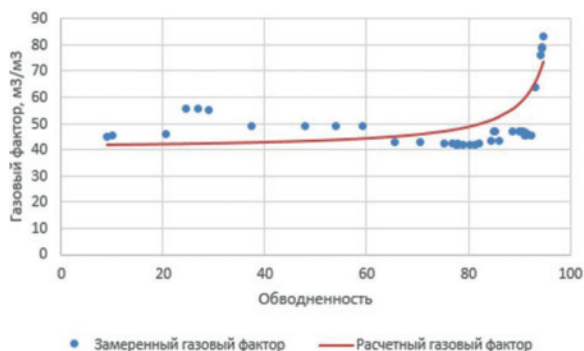
$$\Gamma = \frac{wc\Gamma_w + (1 - wc)\Gamma_o}{1 - wc},$$

где  $\Gamma_w$  и  $\Gamma_o$  – газосодержание воды и нефти соответственно. Результаты расчета представлены на рис. 5.



**Рис. 4.** Сравнение расчетных и экспериментальных зависимостей содержания растворенного в воде метана от концентрации в ней соли NaCl [11]

**Fig. 4.** Comparison of the calculated and experimental dependencies of the content of methane dissolved in water on NaCl salt concentration in it [11]



**Рис. 5.** Зависимости замеренного и расчетного газового фактора от обводненности продукции скважин одного из месторождений Западной Сибири

**Fig. 5.** Dependencies of the measured and calculated gas-oil ratio on water cutting of well production of one of Western Siberian deposits

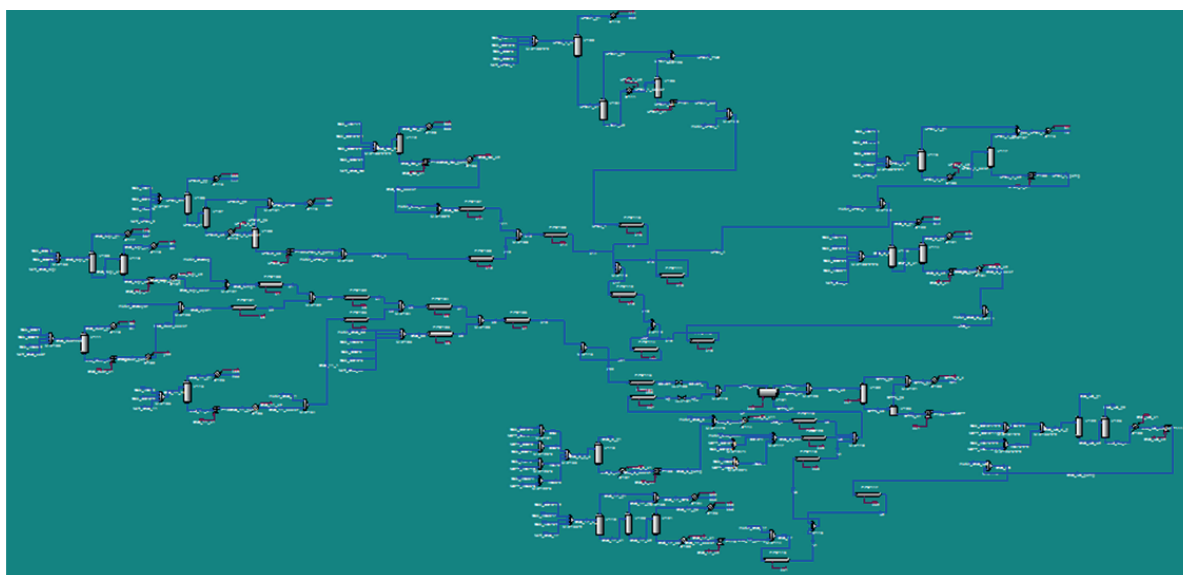
Согласно расчетам за период с начала разработки по настоящее время при изменении обводненности от 9 до 94 % газовый фактор вырос в два раза – с 44 до 80 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Таким образом, явление растворимости газа в пластовой воде позволяет качественно и количественно объяснить рост промышленного газового фактора на месторождениях с высокой обводненностью продукции.

#### Моделирование изменения газового фактора за счет роста температуры сепарируемой нефти

Анализ промышленных данных большинства месторождений Западной Сибири, находящихся на поздних стадиях разработки, показывает, что за последние 10–15 лет произошли значительные изменения условий эксплуатации добывающих скважин. В частности, отмечается резкое увеличение дебита жидкости и попутно-добываемой воды, увеличение глубины спуска насосного оборудования и снижение динамических уровней. Очевидно, что

все эти изменения должны были повлиять на температуру жидкости на устье скважин: а) за счет увеличения дебита жидкости (скорости восходящего потока в скважине) сокращается время теплообмена потока со стенками скважины и снижается интенсивность охлаждения жидкости; б) за счет роста обводненности повышается средняя теплопроводность жидкости (теплопроводность нефти в два раза меньше, чем теплопроводность воды); в) при увеличении глубины спуска насоса сокращается объем области скважины от забоя до приема насоса в эксплуатационной колонне со значительно меньшими скоростями потока жидкости, чем в насосно-компрессорных трубах (НКТ), и большим временем теплообмена с породой. При этом возрастает глубина спуска НКТ, где скорость потока жидкости гораздо выше, а потому теплообмен с окружающим пространством и породой меньше; г) при снижении динамического уровня жидкости в затрубном пространстве ее место занимает газ, который обладает низкой теплопроводностью и потому препятствует теплообмену жидкости в НКТ с окружающей породой. Качественные выводы были подтверждены выполненными расчетами, согласно которым устьевая температура за последние 10–15 лет выросла в среднем на 5–10 °С.

Из скважин жидкость по системе нефтесбора направляется на дожимную насосную станцию и установку предварительного сброса воды (ДНС/УПСВ) и далее на центральный пункт сбора (ЦПС), где происходит подготовка товарной нефти. Как правило, на месторождениях, находящихся на поздних стадиях разработки, поверхностная инфраструктура сформировалась достаточно давно: основные объекты были спроектированы, когда условия добычи были принципиально иными. Согласно проведенным оценкам при увеличении добычи воды на 20 % и неизменном объеме промышленной трубопроводной системы на месторождении температура жидкости



**Рис. 6.** Модель системы сбора, транспортировки и подготовки нефти, реализованная в Aspen HYSYS

**Fig. 6.** Model of oil collection, transport and preparation system implemented in Aspen HYSYS



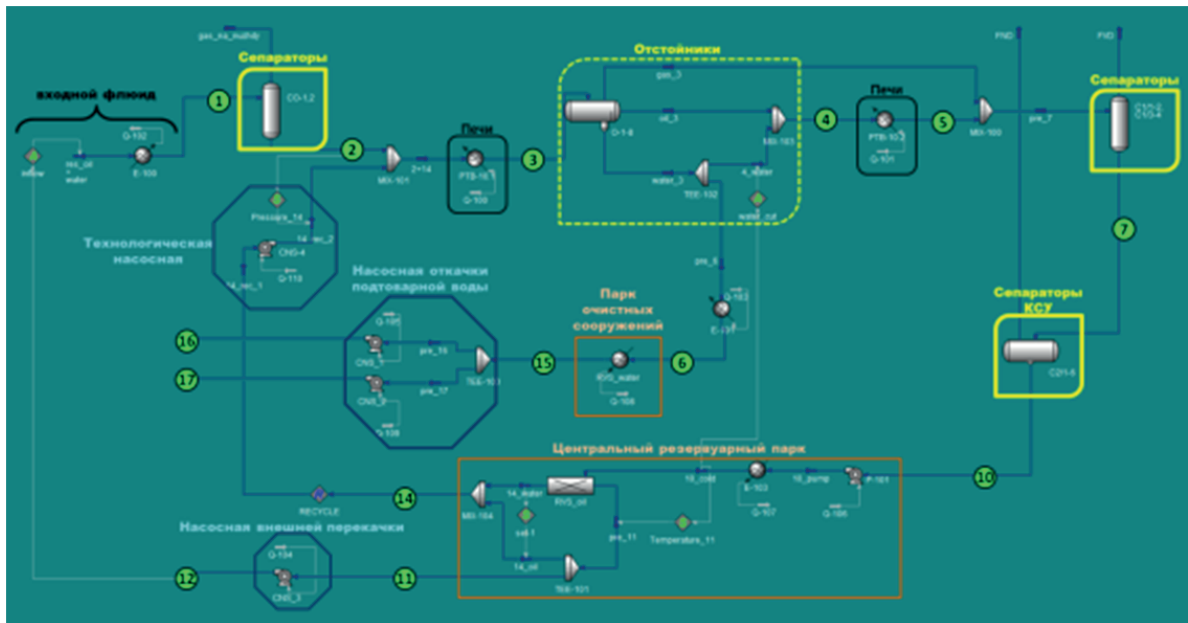


Рис. 7. Модель ЦПС, реализованная в Aspen HYSYS

Fig. 7. Model of central collection point (CCP) implemented in Aspen HYSYS

на ЦПС вырастает в среднем на 5–8 °С из-за сокращения времени теплообмена с окружающей средой.

Таким образом, актуальной задачей становится оценка влияния роста температуры сепарации нефти на унос жидких углеводородов с газом в условиях роста промыслового газового фактора.

Моделирование проводилось на реальных промышленных данных для системы сбора, транспортировки и подготовки нефти крупного региона в Западной Сибири. Изучалось влияние температуры сепарации на изменение объема сепарированного газа для группы ДНС/УПСВ и ЦПС с тремя ступенями сепарации. Моделирование проводилось на основе композиционной модели нефти в программном комплексе Aspen HYSYS. Для этого была построена модель всей системы нефтесбора (рис. 6) и отдельно каждого из объектов, на которых происходит сепарация нефти (рис. 7). При построении композиционной модели нефти были использованы данные анализа компонентно-фракционного состава глубинных и поверхностных проб нефти с каждого из эксплуатируемых пластов. Термобарические условия на ступенях сепарации выбирались в соответствии с промышленными данными.

В табл. 1 представлены результаты расчета снижения газового фактора на объектах ДНС ( $\Delta\Gamma$ , %) при снижении температуры входного потока  $T_{вх}$ , на 5 и 10 °С для входных давлений на объекты подготовки нефти  $P_{вх}$ . Согласно расчетам, при снижении температуры входного потока на 5 °С газовый фактор снижается в среднем на 2,7 %, а при снижении на 10 °С – на 5,6 %, снижение уноса нефти с газом при этом составляет 80 и 150 т/сут соответственно.

В табл. 2 приведены результаты моделирования сепарации на ЦПС, из которых следует, что газовый фактор при снижении температуры на входе в ЦПС уменьшается гораздо больше, чем на ДНС.

Таблица 1. Результаты моделирования снижения газового фактора на объектах ДНС

Table 1. Results of modelling gas-oil ratio decrease at booster pump station's objects (BPS)

Объект Item	$P_{вх}$ , атм $P_{in}$ , atm	$T_{вх}$ , °С $T_{in}$ , °С	$Q_r$ , м³/ч $Q_g$ , м³/h	$\Delta\Gamma$ , %	
				(–5 °С)	(–10 °С)
ДНС-1 BPS-1	3,9	66	419	4,1	7,6
ДНС-2 BPS-2	3,3	65	379	2,4	5,0
ДНС-3 BPS-3	5,0	64	370	2,7	5,1
ДНС-4 BPS-4	4,9	65	824	2,2	4,4
ДНС-5 BPS-5	4,1	64	616	2,9	5,5
ДНС-6 BPS-6	6,0	62	601	3,7	7,2
ДНС-7 BPS-7	6,8	60	289	3,5	6,6
ДНС-8 BPS-8	5,6	54	934	3,2	5,9

Таблица 2. Результаты моделирования снижения газового фактора на ЦПС

Table 2. Results of modelling gas-oil ratio decrease at CCP

Объект Item	$P_{вх}$ (изб), атм $P_{in}$ (exc), atm	$T_{вх}$ , °С $T_{in}$ , °С	$Q_r$ , т/сут $Q_g$ , т/сут	$\Delta\Gamma$ , %	
				(–5 °С)	(–10 °С)
ЦПС-1 CCP-1	2,5	46	237	13,1	23,6
ЦПС-2 CCP-2	8,0	68	1231	4,8	9,2

Тем не менее, учитывая, что большая часть газа (свыше 70 %) сепарируется именно на ДНС/УПСВ, можно сделать вывод, что при росте температуры в системе нефтесбора газовый фактор увеличивает-



ся, но это увеличение фактически не превышает 5–10 %. Таким образом, данная причина не является доминирующей при объяснении роста промыслового газового фактора на месторождениях с высокой обводненностью продукции скважин.

#### Выводы

На основе моделирования показано, что при увеличении обводненности скважин на месторождениях, разрабатываемых с поддержанием пластового давления закачкой воды при давлениях выше давления насыщения нефти, происходит рост промыслового газового фактора. Этот рост вызывается с одной стороны выделением легких углеводородных компонентов из попутно-добываемой воды, с другой стороны – увеличением температуры сепара-

ции нефти на объектах поверхностной структуры (ДНС, УПСВ, ЦПС). При этом вклад растворенного в воде газа преобладает: при обводненности свыше 90–95 % промысловый газовый фактор может вырасти кратно по сравнению с газосодержанием пластовой нефти. Увеличение температуры сепарации нефти дает дополнительное увеличение газового фактора на 5–10 % из-за перехода части жидких углеводородов в газообразное состояние.

Также важно, что при ведении государственного баланса извлекаемых запасов УВС нефтяных месторождений по попутному (растворенному) нефтяному газу, разрабатываемых с поддержанием пластового давления заводнением, необходимо учитывать извлечение дополнительных объемов газа из неизвлекаемых при актуальных технологиях разработки запасов нефти.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние закачиваемой воды на параметры пластовой нефти / И.М. Амерханов, Г.А. Рейм, С.Т. Гребнева, М.Р. Катаева // Нефтепромысловое дело. – 1976. – № 6. – С. 16–18.
2. Гултыяева Н.А., Шилов В.И., Фоминых О.В. Рост текущего газового фактора. Влияние растворенного в пластовой воде газа на общий объем добываемого со скважинной продукцией газа // Территория Нефтегаз. – 2013. – № 9. – С. 50–57.
3. Имашев Р.Н., Федоров В.Н., Зарипов А.М. Об изменении газового фактора в процессе разработки Арланского месторождения // Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 8. – С. 122–125.
4. О тенденциях изменения газового фактора в процессе эксплуатации месторождений ООО «ЛУКОЙЛ-Западная Сибирь» / К.Е. Кордик, В.В. Шкадратов, А.Е. Бортников, С.А. Леонтьев // Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 8. – С. 54–57.
5. Шейх-Али Д.М. Изменение свойств пластовой нефти и газового фактора в процессе эксплуатации нефтяных месторождений. – Уфа: БашНИПИнефть, 2001. – 140 с.
6. Канзафаров Ф.Я. Изменение свойств нефтяного газа в процессе эксплуатации Самотлорского месторождения // Нефтяное хозяйство. – 2009. – № 1. – С. 47–49.
7. Канзафаров Ф.Я., Джабарова Р.Г. Изменение свойств нефти в процессе эксплуатации Самотлорского месторождения // Нефтепромысловое дело. – 2010. – № 4. – С. 4–9.
8. Гултыяева Н.А., Тоцев Э.Н. Массообмен в системе нефть-газ-вода и его влияние на добычу нефтяного газа // Нефтяное хозяйство. – 2013. – № 10. – С. 100–103.
9. Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде: справочное пособие. – М.: Недра, 1991. – 167 с.
10. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. – М.: Грааль, 2002. – 575 с.
11. Калиновский Ю.В., Минеев А.В., Пономарев А.И. Модификация кубических уравнений состояния Пенга–Робинсона и Брусиловского для описания поведения воды и метанола // Нефтегазовое дело. – 2006. – Т. 4. – № 1. – С. 293–297.
12. Ющенко Т.С. Математическое моделирование трехфазного равновесия в природных газоконденсатных системах при наличии минерализованного раствора воды // Труды МФТИ. – 2015. – Т. 7. – № 2 (26). – С. 70.
13. Behrouz M., Aghajani M. Solubility of methane, ethane and propane in pure water using new binary interaction parameters // Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology. – 2015. – V. 4. – № 3. – P. 51–59.
14. Mathias P.M., Copeman T. Extension of the Peng–Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept // Fluid Phase Equilibria. – 1983. – V. 13. – P. 91–108.
15. Redlich O., Kwong J.N.S. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions // Chemical Reviews. – 1949. – V. 44 (1). – P. 233–244.
16. Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state // Chemical Engineering Science. – 1972. – V. 27 (6). – P. 1197–1203.
17. Culberson O.L., McKetta Jr. J.J. Phase equilibria in hydrocarbon-water systems, IV-vaporliquid equilibrium constants in the methane–water and ethane–water systems // Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. – 1951. – V. 192. – P. 297–300.
18. Chapoy A. Phase Behavior in Water/Hydrocarbon Mixtures Involved in Gas Production Systems. Ph.D. Thesis. – Paris, 2004. – 258 p.
19. Debye P., Huckel E. Theory of electrolytes 1. Freezing point lowering and related phenomena // Physik Z. – 1923. – V. 24. – P. 185
20. Aasberg-Petersen K., Stenby E., Fredenslund A. Prediction of high-pressure gas solubilities in aqueous mixtures of electrolytes // Industrial and Engineering Chemical Research. – 1991. – V. 30. – P. 2180–2185.

Поступила 09.04.2018 г.

#### Информация об авторах

**Баймухаметов М.К.**, кандидат технических наук, главный специалист Департамента инновационных технологий ООО «РН-УфаНИПИнефть».

**Гулишов Д.С.**, главный специалист ЗАО «Ижевский нефтяной научный центр».

**Михайлов В.Г.**, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Департамента инновационных технологий ООО «РН-УфаНИПИнефть».

**Пономарев А.И.**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой разработки газовых и нефтегазоконденсатных месторождений Уфимского государственного нефтяного технического университета.

**Топольников А.С.**, кандидат физико-математических наук, начальник отдела Департамента инновационных технологий ООО «РН-УфаНИПИнефть».

UDK 622.276.346.2

## ANALYSIS OF CAUSES OF GAS-OIL RATIO GROWTH AT LATE STAGES OF OIL FIELDS EXPLORATION

**Murat K. Baimukhametov<sup>1</sup>,**  
BaimukhametovMK@ufanipi.ru

**Dmitry S. Gulishov<sup>3</sup>,**  
GulishovDS@ufanipi.ru

**Valery G. Mikhaylov<sup>1</sup>,**  
MikhaylovVG@ufanipi.ru

**Alexander I. Ponomarev<sup>2</sup>,**  
pnmrv@mail.ru

**Andrey S. Topolnikov<sup>1</sup>,**  
TopolnikovAS@ufanipi.ru

<sup>1</sup> LLC RN-Ufanipineft,  
3/1, Bekhterev street, Ufa, 450103, Russia.

<sup>2</sup> Ufa State Oil Technical University,  
1, Kosmonavtov street, Ufa, 450062, Russia.

<sup>3</sup> Izhevsk petroleum scientific center,  
175, Svobody street, Izhevsk, 426008, Russia.

**Relevance** of the discussed issue is caused by the need to describe and predict gas-oil ratio growth on highly watered oil fields at late stages of exploration.

**The aim** of the research is to justify the phenomenon of trade gas-oil ratio increase during exploration of fields at late stages on the basis of studying oil gas dissolution effect in passing extracted water and the analysis of separation conditions on oil preparation facilities.

**Methods.** For modeling easy hydrocarbonic components of oil dissolution in water the authors have used the modified Soave-Redlich-Kwong equation of state taking into account water mineralization and the program complex Aspen HYSYS for assessing ablation of easy oil components in gas phase during separation at booster pump stations and the central oil gathering station depending on the termboric conditions of separation.

**Results.** On the basis of simulation it is shown that the growth of trade gas-oil ratio occurs at increase of water content of oil wells at the oilfields, which are operated by maintaining the reservoir pressure by water injection at pressures higher than the saturation pressure of oil. This growth is induced on the one hand by extraction of light hydrocarbon fractions from the passing extracted water, on the other hand by increase of oil separation temperature at the surface objects (booster pump stations, preliminary water discharge installations, central collection points). The contribution of gas dissolved in the passing extracted water is the main reason: at water content over 90–95 % the trade gas-oil ratio can multiply grow in comparison with gas content of reservoir oil. The increase of temperature of oil separation by 5–10 °C results in padding increase of gas-oil ratio by 5–10 % because of transition of a part of fluid hydrocarbons to gaseous state.

### Key words:

Layer, well, oil, water content, temperature, gas content, gas-oil ratio, separation, modeling.

### REFERENCES

1. Amerkhanov I.M., Reim G.A., Grebneva S.T., Katayeva M.R. Vliyanie zakachivaemoy vody na parametry plastovoy nefiti [Effect of injected water on reservoir oil parameters]. *Neftpromyslovoe delo*, 1976, no. 6, pp. 16–18.
2. Gulyaeva N.A., Shilov V.I., Fomin O.V. Rost tekushchego gazovogo faktora. Vliyanie rastvorennoy gaza v plastovoy vode v obshchem obyeme gaza, dobytogo iz dobyvayushchey skvazhiny [Growth in current gas-oil ratio. Influence of gas dissolved in water on total volume of gas produced from production fluid]. *Territoriya Neftgaz*, 2013, no. 9, pp. 50–57.
3. Imashev R.N., Fedorov V.N., Zaripov A.M. On gas factor change in the process of Arlanskoye field exploration. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2016, no. 8, pp. 122–125. In Rus.
4. Kordik K.E., Shkandratov V.V., Bortnikov A.E., Leontyev S.A. On the trends in change of oil-gas ratio in exploitation of LUKOIL-West Siberia LLC fields. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2016, no. 8, pp. 54–57. In Rus.
5. Sheykh Ali D.M. *Izmenenie svoystv plastovoy nefiti i gazovogo faktora v protsesse ekspluatatsii neftyanykh mestorozhdeniy* [Change in properties of reservoir oil and gas ratio at oil field operation]. Ufa, BashNIPIneft Publ., 2001. 140 p.
6. Kanzafarov F.Ya. Change of properties of oil gas in Samotlorskoye oilfield operation. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2009, no. 1, pp. 47–49. In Rus.
7. Kanzafarov F.Ya., Dzhabarova R.G. Alteration of oil characteristics during Samotlor oil field operation. *Neftpromyslovoe delo*, 2010, no. 4, pp. 4–9. In Rus.
8. Gulyaeva N.A., Toshev E.N. Mass exchange in the oil-gas-water and its effect on the production of associated gas. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2013, no. 10, pp. 100–103. In Rus.
9. Namiot A.Yu. *Rastvorimost gazov v vode: spravochnoe posobie* [Gas water solubility]. Moscow, Nedra Publ., 1991. 167 p.
10. Brusilovskiy A.I. *Fazovye prevrashcheniya v razrabotke mestorozhdeniy nefiti i gaza* [Phase conversions in oil-and-gas field exploration]. Moscow, Graal Publ., 2002. 575 p.

11. Kalinovsky Yu.V., Mineev A.V., Ponomarev A.I. A modification of cubic equations of state of Peng–Robinson and Brusilovsky to describe the behavior of water and methanol. *Neftpromyslovoe delo*, 2006, vol. 4, no. 1, pp. 293–297. In Rus.
12. Yushchenko T.S. Mathematical modeling of three-phase equilibrium in natural gas-condensate systems in the presence of a mineralized water solution. *Proceedings of MIPT*, 2015, vol. 7, no. 2 (26), pp. 70. In Rus.
13. Behrouz M., Aghajani M. Solubility of methane, ethane and propane in pure water using new binary interaction parameters. *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*, 2015, vol. 4, no. 3, pp. 51–59.
14. Mathias P.M., Copeman T. Extension of the Peng–Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, 1983, vol. 13, pp. 91–108.
15. Redlich O., Kwong J.N.S. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chemical Reviews*, 1949, vol. 44, no. 1, pp. 233–244.
16. Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 1972, vol. 27 (6), pp. 1197–1203.
17. Culberson O.L., McKetta Jr. J.J. Phase equilibria in hydrocarbon-water systems, IV-vaporliquid equilibrium constants in the methane-water and ethane-water systems. *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, 1951, vol. 192, pp. 297–300.
18. Chapoy A. *Phase Behavior in Water/Hydrocarbon Mixtures Involved in Gas Production Systems*. Ph.D. Thesis. Paris, 2004. 258 p.
19. Debye P., Huckel E. Theory of electrolytes 1. Freezing point lowering and related phenomena. *Physik Z.*, 1923, vol. 24, 185 p.
20. Aasberg-Petersen K., Stenby E., Fredenslund A. Prediction of high-pressure gas solubilities in aqueous mixtures of electrolytes. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 1991, vol. 30, pp. 2180–2185.

Received: 9 April 2018.

#### Information about the authors

**Murat K. Baimukhametov**, Cand. Sc., chief specialist, Department of innovative technologies of LLC RN-Ufanipineft.

**Dmitry S. Gulishov**, leading specialist, Izhevsk petroleum scientific center.

**Valery G. Mikhaylov**, Dr. Sc., leading researcher, Department of innovative technologies of LLC RN-Ufanipineft.

**Alexander I. Ponomarev**, Dr. Sc., professor, head of the department, Ufa State Oil Technical University.

**Andrey S. Topolnikov**, Cand. Sc., chief of section, Department of innovative technologies of LLC RN-Ufanipineft.

УДК 553.04

## МЕТОДИКА ПОСТРОЕНИЯ КАРТ ЭФФЕКТИВНЫХ ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ ТОЛЩИН В УСЛОВИЯХ НЕДОСТАТКА ИНФОРМАЦИИ

Казанцев Глеб Владимирович<sup>1</sup>,  
kazancevg@inbox.ru

Белкина Валентина Александровна<sup>1</sup>,  
belkina@tsogu.ru

<sup>1</sup> Тюменский индустриальный университет,  
Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38.

**Актуальность.** Газо(нефте)насыщенная толщина – важнейший геологический параметр. Во-первых, он используется в задаче подсчета запасов. Точность модели этого параметра в значительной мере определяет точность оценки запасов. Во-вторых, карта газо(нефте)насыщенных толщин является основой при проектировании скважин и методов воздействия на залежь. Сказанное определяет актуальность работы.

**Цель исследования:** создание алгоритма моделирования газонасыщенных толщин в условиях малого объема скважинных данных, причём крайне неравномерно расположенных по области моделирования, и при отсутствии замеров в куполе залежи.

**Методы исследования:** методы статистического анализа, локальной интерполяции, комплексирования замеров с косвенной информацией, методы детальной корреляции, детерминистические и стохастические методы моделирования геологических параметров.

**Результаты.** Показано, что в верхней части разреза пласта ПК<sub>1</sub> Ямбургского месторождения довольно надёжно прослеживаются глинистые и алевролитовые прослои; на этапах ранней разведки (число скважин не велико, не превышает 4 шт.) при крайне неравномерной сетке скважин, особенно в случаях, когда купол структуры не освещён скважинными данными, существующие методики моделирования карт не позволяют построить модель с приемлемой точностью. Для пласта ПК<sub>1</sub> Ямбургского месторождения выявлена регрессионная зависимость эффективных толщин от общих. Предложена методика моделирования эффективных газонасыщенных толщин, в которой в качестве дополнительной косвенной информации используется регрессионная зависимость эффективных толщин от общих. По этой методике построена модель эффективных газонасыщенных толщин пласта ПК<sub>1</sub> Восточно-Харвутинского участка Ямбургского месторождения. Сопоставление моделей газонасыщенных толщин по предложенной методике и на основе трёхмерной модели, построенной стохастическим методом с использованием расширенного набора замеров, показало хорошую внутреннюю сходимость.

### Ключевые слова:

Газо(нефте)насыщенная толщина, модель, корреляция, регрессионная зависимость, косвенная информация, внутренняя сходимость.

### Введение

Газо(нефте)насыщенная толщина – важнейший геологический параметр. Во-первых, он используется в задаче подсчета запасов. Интегрирование карты газо(нефте)насыщенной толщины по области продуктивности даёт объем коллектора, насыщенного газом (нефтью). Его точность существенно влияет на точность оценки запасов. Более того, доказано, что в геологических условиях Западной Сибири наибольшую погрешность в оценку запасов вносят именно ошибки газо(нефте)насыщенных толщин [1]. Во-вторых, данный параметр используется при решении множества геологических задач: для реализации гидродинамических расчетов при составлении технологических схем и проектов разработки, для прогнозирования направлений обводнения залежи в процессе поддержания пластового давления путем закачки воды, при проектировании как разведочных, так и эксплуатационных скважин, мониторинга и управления разработкой.

В современных программных комплексах имеется ряд алгоритмов построения двумерных моделей газонасыщенных толщин (карт)  $h_{эф.г}$ , которых, однако, бывает недостаточно для создания аде-

кватной двумерной модели, достоверно отражающей геологическое строение. Данное явление может быть связано со следующими обстоятельствами. Точность построения карт эффективных газонасыщенных толщин, как упомянуто ранее, в значительной степени определяет точность оценки запасов, эффективность проектирования скважин и т. д. Но карта эффективных газонасыщенных толщин  $h_{эф.г}$  обладает рядом дифференциальных свойств, которые обуславливают то, что погрешность оценки этого параметра заметно больше погрешности двумерных цифровых моделей других геологических параметров. Во-первых, это существенно флуктуирующий параметр, а значит со значимыми изменениями этого параметра его градиент  $\text{grad}(h_{эф.г})$  может часто менять знак, то есть карта  $h_{эф.г}$ , как правило, имеет ряд локальных экстремумов. Во-вторых, функция  $h_{эф.г}(x,y)$  при наличии зон замещения и выклинивания коллектора в области продуктивности не является связной (каждая геологическая карта с позиции математического анализа – функция двух переменных). В-третьих, в случаях тектонических нарушений, литологических замещений и резкого изменения значений не только её производная, но и сама



функция  $h_{эф.г}$  терпит разрыв. Из сказанного следует, что скважинных данных для построения адекватной модели газонасыщенных толщин всегда недостаточно, причём при одном и том же наборе данных оценка карты эффективных газонасыщенных толщин  $h_{эф.г}$  по сравнению с другими геологическими параметрами более грубая. Выход из этой ситуации возможен только один: использование кроме эмпирической всей возможной априорной и косвенной информации. Особенно остро проблема комплексирования различных видов измерений стоит при малом объёме скважинных данных.

#### Обзор методов моделирования нефте(газо)насыщенных толщин

Наиболее широко на практике используется алгоритм построения карт  $h_{эф.г}$  с привлечением априорной информации – значений эффективных газонасыщенных толщин, равных нулю в ряде точек внешнего контура газоносности.

Рассмотрим алгоритм моделирования карты  $h_{эф.г}$ , который использовался ещё в докомпьютерных технологиях и продолжает использоваться в настоящее время. Он реализуется следующим образом. Вначале строят карту эффективных толщин, на которую затем накладывают карту с внешним и внутренним контурами газоносности. В пределах внутреннего контура газоносности изопахиты карты эффективных толщин  $h_{эф}$  совпадают с изопахитами эффективных газонасыщенных толщин  $h_{эф.г}$ . Значения изопахит в области между внутренним и внешним контурами газоносности вычисляются линейной интерполяцией между значениями  $h_{эф.г}$  на внутреннем контуре и нулевыми значениями на внешнем контуре газоносности. Данный алгоритм может быть использован только для построения карт  $h_{эф.г}$  пластово-сводовых залежей без тектонических и литологических нарушений при наличии не менее 8–10 скважин в чисто газовой зоне (ЧГЗ), часть из которых должна быть в своде залежи.

В настоящее время в Западной Сибири имеется ряд малоразбуренных площадей, по которым проведена детальная сейсморазведка, другими словами, при небольшом числе прямых замеров достаточно хорошо известна геометрия залежи. В таких ситуациях рекомендуется алгоритм построения карты  $h_{эф.г}$ , называемый «построение карты эффективных газо(нефте)насыщенных толщин с учетом геометрии залежи». Для залежи без замещений и тектонических нарушений карта  $h_{эф.г}$  в данном алгоритме рассчитывается по формуле:

$$h_{эф.г} = h_{об}^* k_{песч}, \quad (1)$$

где  $h_{об}^*$  – общая толщина газонасыщенной части залежи, м;  $k_{песч}$  – коэффициент песчаности, д. ед.

Коэффициент  $k_{песч}$  в формуле (1) может быть принят как усредненное значение или как карта в зависимости от объёма прямых и косвенных данных.

Карты  $h_{эф.г}$ , построенные разными алгоритмами, часто существенно различаются между собой, то есть не отвечают требованию внутренней сходи-

мости. Такие различия объясняются недостатком данных для адекватного описания модели  $h_{эф.г}$  или невозможностью учёта геологической ситуации, которой она соответствует, из-за недостаточной алгоритмической базы моделирования карт эффективных газонасыщенных толщин  $h_{эф.г}$  [2, 3].

В данной работе рассматривается методика построения модели  $h_{эф.г}$  при малом числе скважинных данных, причём крайне неравномерно расположенных по области моделирования. Решение данной задачи рассматривается на примере прогнозирования эффективных газонасыщенных толщин массивной залежи пласта ПК<sub>1</sub> Восточно-Харвутинского участка Ямбургского месторождения. Ямбургское нефтегазоконденсатное месторождение (НГКМ) административно расположено на территориях Тазовского и Надымского районов Ямало-Ненецкого автономного округа Тюменской области. Месторождение открыто в 1969 г. поисковой скважиной 2, в которой при испытании сеноманских отложений получен фонтанирующий приток природного газа дебитом 2015 тыс. м<sup>3</sup>/сут. Площадь месторождения условно разделена на четыре участка – Анерьяхинский, Ямбургский, Харвутинский, Восточно-Харвутинский. Такое разделение вызвано организационными причинами, связанными с условиями разработки.

Сеноманская залежь Ямбургского месторождения находится в разработке с 1986 г., но Восточно-Харвутинский участок (ВХУ) пока не разрабатывается.

Сейсморазведочные работы в пределах лицензионной границы включают сейсмические материалы МОГТ 3D, выполненные на Ямбургском НГКМ в течение полевых сезонов 2003–2015 гг., и объединяют семь кубов общей площадью 8500 км<sup>2</sup>.

Данные сейсмической съёмки 3D в границах Восточно-Ямбургской и Центрально-Ямбургской площадей объёмом 2920 км<sup>2</sup>, в свою очередь, также являются сводным кубом, объединяющим семь кубов, отработанных в 2003–2010 гг., и переработанных по единой методике ООО «Геофизические Системы Данных» в 2012 г. Таким образом, практически вся площадь лицензионного участка покрыта данными 3D сеймики. На рис. 1 изображен сейсмический разрез района исследования, на котором прослеживается Восточно-Харвутинское поднятие, где опорный сейсмический отражающий горизонт Г надёжно опознается на сейсмическом материале, в кровле сеномана отмечаются линзовидные разрастания сейсмической записи в районе Восточно-Харвутинского поднятия.

Газовая залежь пласта ПК<sub>1</sub> Восточно-Харвутинского участка вскрыта всего тремя скважинами, пробуренными на западном склоне поднятия. Свод скважинными данными не изучен. Фрагмент структурной карты кровли пласта ПК<sub>1</sub> Восточно-Харвутинского участка представлен на рис. 2. Залежь структурного типа приурочена к антиклинальной складке, субмеридионального простирания, однокупольная, водоплавающая.

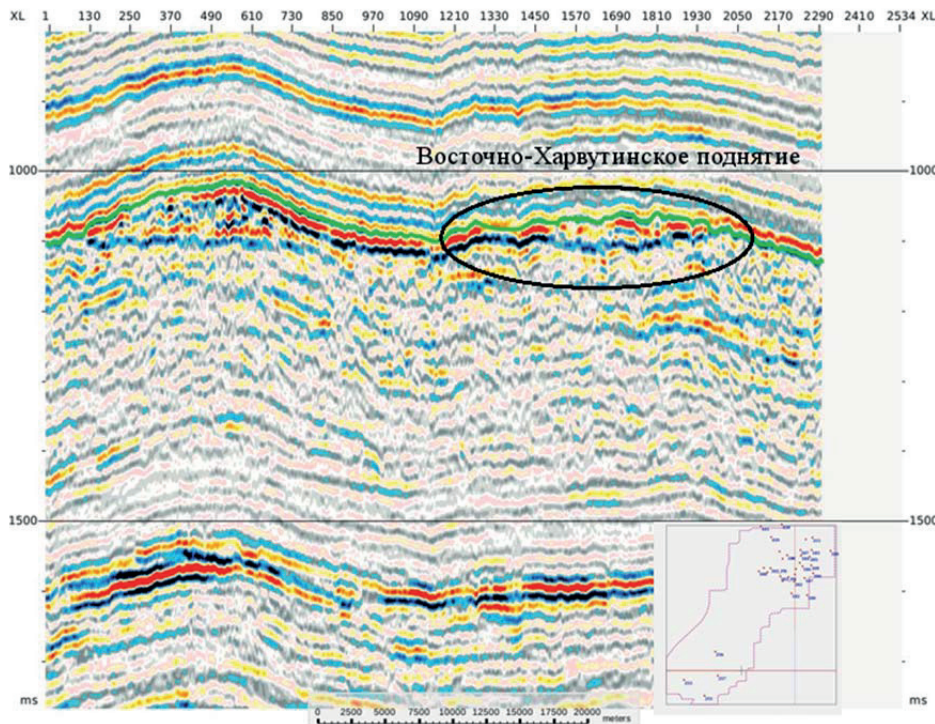


Рис. 1. Сейсмический разрез (Временной разрез) Ямбургского месторождения

Fig. 1. Seismic cross section (stacked data) of the Yamburg field

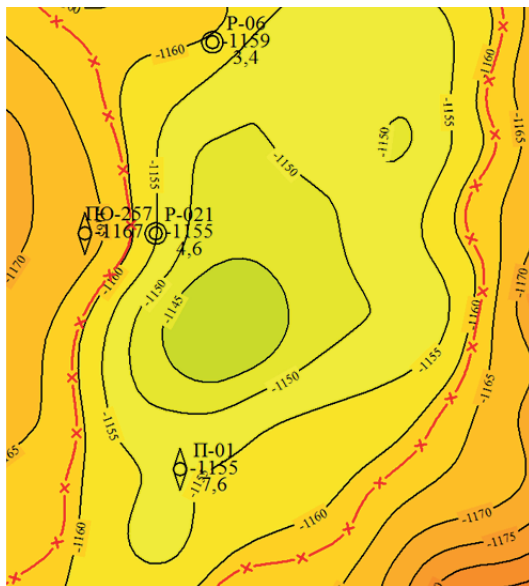


Рис. 2. Фрагмент структурной карты кровли пласта ПК<sub>1</sub> Восточно-Харвутинского участка

Fig. 2. Fragment of the structural map of the roof in the Vostochno-Kharvutinsky area

#### Методика моделирования газонасыщенных толщин с привлечением косвенной информации

Таким образом, возникает проблема построения модели эффективных газонасыщенных толщин  $h_{эф.г}$  адекватной в купольной части залежи, не освещённой прямыми данными. Дополнительным

обстоятельством, не позволяющим с приемлемой точностью смоделировать карту  $h_{эф.г}$  этой залежи, является то, что в двух скважинах  $k_{песч}=1$ . Это означает, что оценка  $k_{песч}$  по скважинным данным явно завышена. Коэффициенты песчаности всех участков Ямбургского месторождения приведены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, оценка  $k_{песч}$  на ВХУ заметно выше значений на соседних участках и среднего по пласту ПК<sub>1</sub>.

Таблица 1. Значения коэффициентов песчаности по каждому из участков в зависимости от толщины модели (пласт ПК<sub>1</sub>, Ямбургское месторождение)

Table 1. Values of net sand coefficient for each of the areas depending on the thickness of the model (reservoir PK<sub>1</sub>, Yamburg field)

Участок/Area	Коэффициент песчаности, д. ед. Net sand coefficient		
	Газонасыщенная часть Gas-saturated part	Толщина модели Model thickness (m/m)	
		20,3	250
Анерьяхинский Aner'yakhinsky	0,77	0,81	0,73
Ямбургский Yamburgsky	0,75	0,79	0,76
Харвутинский Kharvutinsky	0,75	0,83	0,75
Восточно-Харвутинский Vostochno-Kharvutinsky	0,96	0,87	0,82
Все участки All the areas	0,75	0,80	0,76



Анализ результатов детальной корреляции пласта ПК<sub>1</sub> Восточно-Харвутинского участка (рис. 3) показывает, что в верхней части разреза прослеживаются хорошо коррелируемые глинистые и алевролитовые прослои. Изучение условий формирования пласта по значениям коэффициента пористости (K<sub>п</sub>) показывает, что прикровельная часть пла-

ста ПК<sub>1</sub> характеризуется более низкими значениями пористости K<sub>п</sub>, которые постепенно увеличиваются вниз по разрезу (рис. 4, б). Это указывает на повышение степени «мористости» пород к кровле. Вероятнее всего, нижняя часть пласта формировалась в континентальных условиях, а верхняя – в прибрежно-морских. Изменчивость генезиса отло-

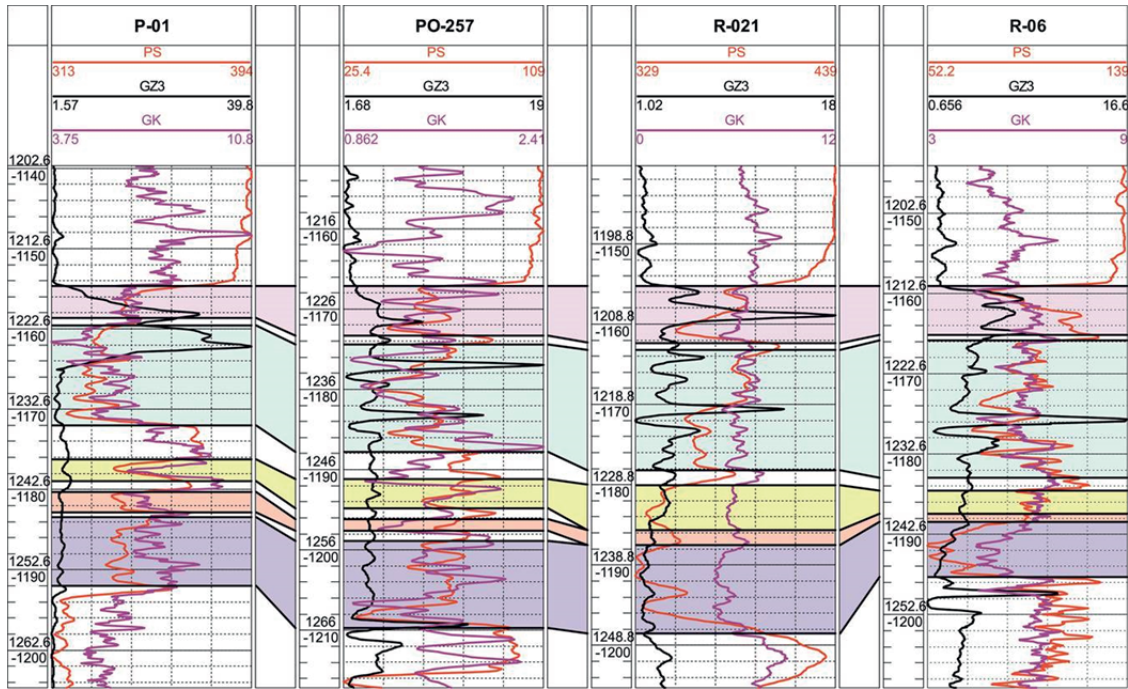


Рис. 3. Корреляция пропластков пласта ПК<sub>1</sub> Восточно-Харвутинского участка

Fig. 3. Correlation of interlayers in PK<sub>1</sub> layer of the Vostochno-Kharvutinsky area

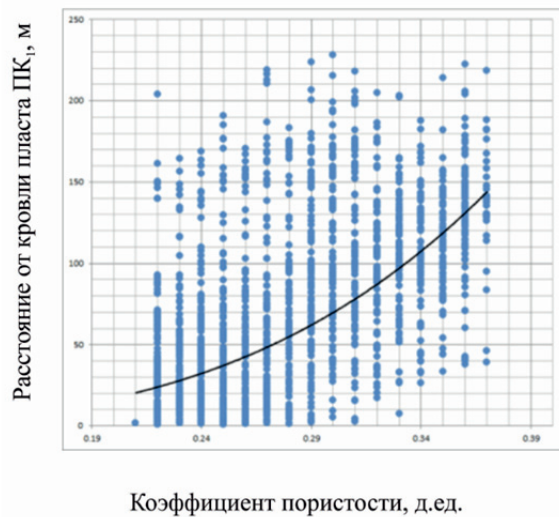
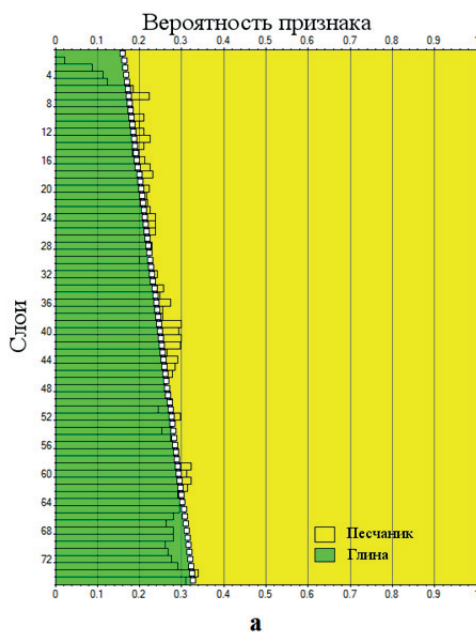


Рис. 4. Геолого-статистический разрез пласта ПК<sub>1</sub> сеноманской залежи Ямбургского месторождения (а); зависимость коэффициента пористости от расстояния от кровли пласта ПК<sub>1</sub> (б)

Fig. 4. Vertical proportional curve of reservoir PK<sub>1</sub> in Cenomanian deposit of the Yamburg field (a); dependence of the porosity ratio on the distance from the roof of PK<sub>1</sub> layer (b)

жений от прибрежно-морского к континентальному подтверждается и конфигурацией геолого-статистического разреза (ГСР), на котором наблюдается увеличение вероятности встретить коллектор вверх по разрезу с 16 до 84 % (рис. 4, а).

А вот по латерали, согласно исследованиям А.Э. Конторовича, И.И. Нестерова, Ф.К. Салманова, А.В. Ежовой, Ф.З. Хафизова, условия накопления осадков, скорее всего, были выдержаны [4–7]. Вероятнее всего, прослой неколлектора в верхней части (рис. 3) также прослеживаются и в сводовой части разреза Восточно-Харвутинского участка. Приведённые данные ещё раз подтверждают, что оценка коэффициента  $k_{\text{песч}}$  по скважинным данным значимо завышена.

Таким образом, возникает вопрос адекватности карты коэффициента песчанности и, как следствие, точности построения результирующей карты эффективных газонасыщенных толщин. Забегая вперёд, отметим, что в данной работе повышение точности модели  $h_{\text{эф.г}}$  достигается привлечением дополнительной косвенной информации на основе установленной зависимости эффективных толщин ( $h_{\text{эф.г}}$ ) от общих ( $h_{\text{г}}$ ).

Поскольку двумерная модель не учитывает особенности вертикальной изменчивости пласта, возникает необходимость в построении трехмерной литологической модели исследуемого участка. В качестве одномерного тренда при моделировании куба литологии используется ГСР, отражаю-

щий распределение признака коллектор/неколлектор по глубине на основе скважинных данных. Из рис. 4 видно, что вероятность признака неколлектор (глин) в прикровельной части для Восточно-Харвутинского участка (слева) довольно велика (67 %).

Известны две основные группы методик прогнозирования геологических параметров по скважинным данным – детерминистическая и стохастическая. Детерминистические методы используют, как правило, при наличии относительно равномерной сети наблюдений. Они основаны на критерии минимизации ошибки в каждой ячейке результирующей модели, а именно несмещённости оценки с наименьшей возможной дисперсией. Это особенно важно при проектировании поисково-разведочных скважин в периферийных зонах месторождений [7].

При создании литологических 3D моделей чаще всего используют стохастические методы моделирования [8–11]. Такие методы применимы при наличии статистически представительного набора исходных данных, достаточного для надежной оценки пространственной неоднородности резервуара. Они заключаются в интерполяции замеров с учётом степени неоднородности коллектора, выявленной по вариограммам на участке высокой разбуренности (соседних Харвутинском и Ямбургском участках), на моделируемую площадь. В такой модификации, как будет показано ниже, этот

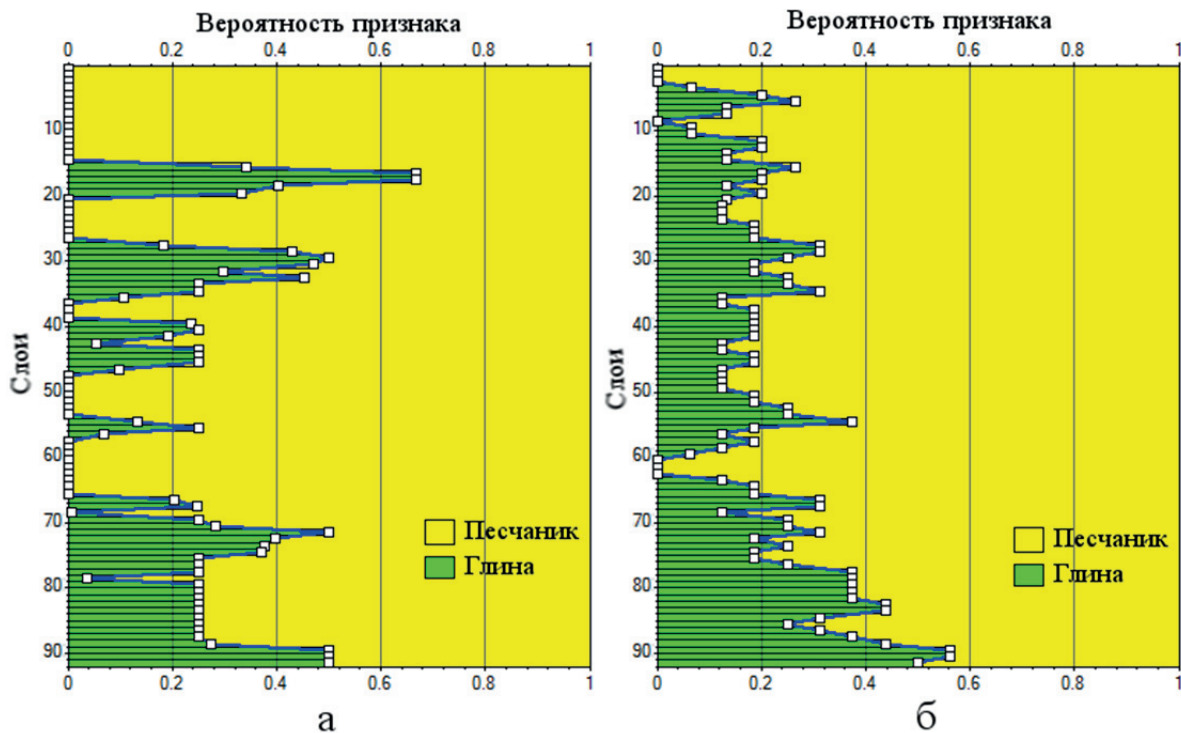


Рис. 5. Геолого-статистические разрезы, построенные по скважинным данным Восточно-Харвутинского участка (а) и Восточно-Харвутинского участка с близко расположенными скважинами Харвутинского участка (б)

Fig. 5. Vertical proportional curves constructed with the wells data of the Vostochno-Kharvutinsky area (а) and the Vostochno-Kharvutinsky area with the closely located wells (б) on the Kharvutinsky area



метод эффективен и на неравномерно разбуренных месторождениях. Важным преимуществом стохастического моделирования является возможность построения множества равновероятных моделей – «реализаций». Так как при построении отдельных реализаций за основу взят метод Криге, осреднённая реализация имеет точность более высокую, чем отдельные реализации [12–18]. При моделировании параметра литологии ВХУ использовался стохастический индикаторный метод, основанный на генерации ряда реализаций дискретных литологических моделей. Выбор данного метода обусловлен его гибкостью и возможностью хорошо учитывать одномерные, двумерные и трехмерные тренды (косвенную информацию). Построение моделей проводилось в программном продукте Petrel компании Schlumberger.

Вычислено по 101 реализации двух литологических моделей. В качестве тренда использовался ГСР, построенный с привлечением дополнительных данных по 14 скважинам близкого Харвутинского участка (рис. 5, б). Геологостатистический разрез, построенный только по РИГИС ВХУ, характеризуется изломами и резкими изменениями вертикального графика вероятности, то есть неадекватно отражает распределение коллекторов и неколлекторов по глубине. В условиях ограниченного набора скважин задавать ГСР необходимо, исходя из знаний о строении пласта и данных близкорасположенных участков. Поскольку по латерали, как указано выше, условия накопления осадков, скорее всего, были выдержаны, принято решение использовать в построении ГСР ближайшие скважины Харвутинского

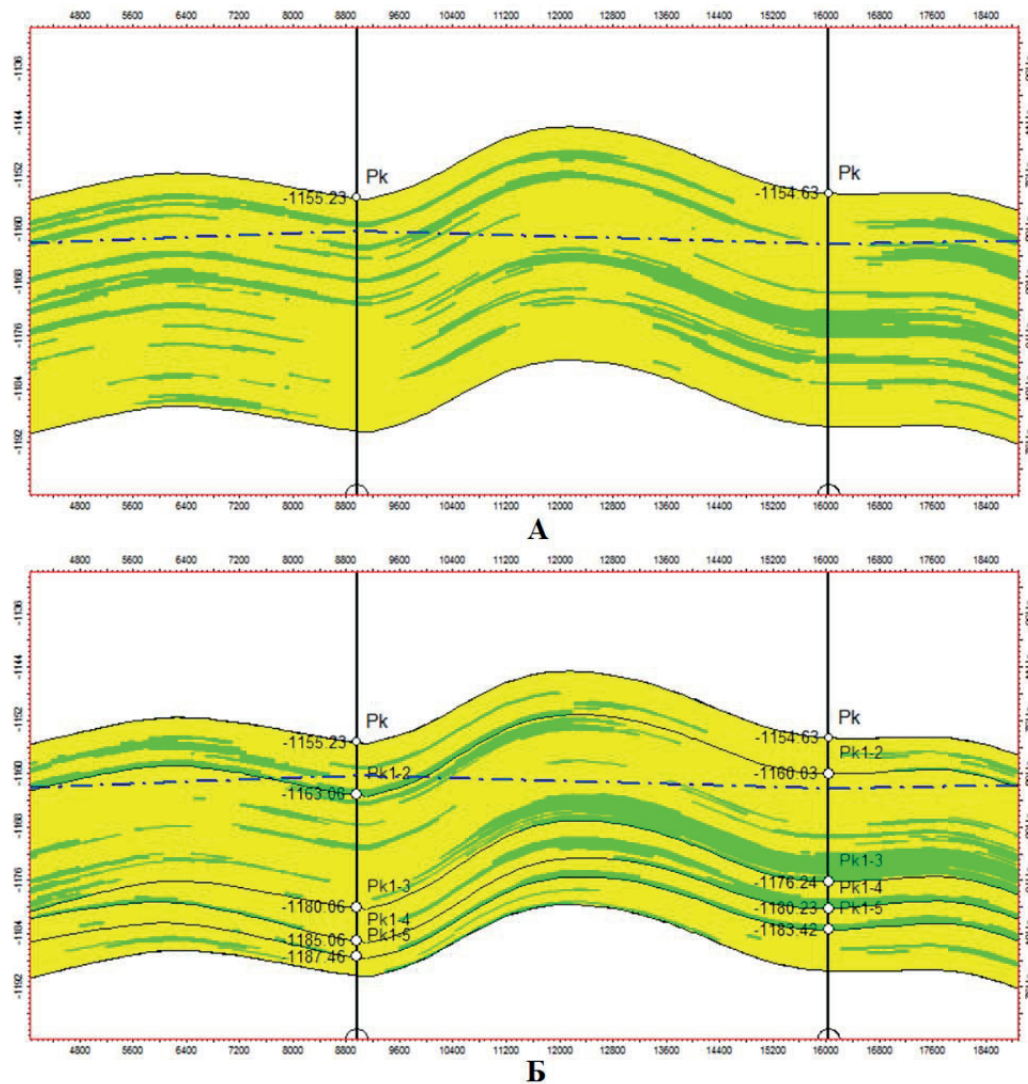


Рис. 6. Разрезы трехмерных литологических моделей: структурный каркас, состоящий из двух поверхностей (А), и на основе уточненного структурного каркаса (Б)

Fig. 6. Cross sections of lithologic three-dimensional models: structural framework consists of two surfaces (A) and refined structural framework (B)

участка. Результирующий ГСР характеризуется более плавными изменениями графика вероятности по глубине.

Структурный каркас первой модели состоял из двух поверхностей: кровли пласта ПК<sub>1</sub> и условной подошвы модели (рис. 6, а). Структурный каркас второй модели уточнен четырьмя границами, полученными по результатам детальной корреляции (рис. 6, б). В обоих случаях нижняя граница структурного каркаса получена конформным сдвигом вниз поверхности кровли пласта на 35 м. После осреднения 101 реализации куба литологии средние значения газонасыщенной толщины в куполе структуры, вычисленные по реализациям, составили 17,4 и 17,3 м соответственно. Приведённые значения показывают, что разность не превышает ошибки замеров. Разрезы литологических моделей представлены на рис. 6. Использование ГСР (рис. 5, б) при построении трехмерной модели приводит к статистически обоснованным толщинам в сводовой части залежи и повышает точность их оценки.

Сопоставление средних и наибольших значений  $h_{эф.г}$  по 2D и 3D моделям приведено в табл. 2. Из приведённых данных видно, что имеется существенное расхождение (более 5 %) среднего значения  $h_{эф.г}$  по двухмерной и трехмерной модели, что говорит об отсутствии внутренней сходимости. Согласно регламентирующим документам, эта разность не должна превышать 5 % [19].

**Таблица 2.** Сопоставление эффективных газонасыщенных толщин двухмерной и трехмерной модели

**Table 2.** Comparison of effective gas heights in two-dimensional and three-dimensional models

Эффективные газонасыщенные толщины, м Effective gas heights, m	2D модель 2D model	3D модель (с ГСР) 3D model (with VPC)	Расхождение, % Difference, %
Максимальное Maximum	19,1	17,4	9,8
Среднее Average	6,7	6,3	9,4
Стандартное отклонение Standart deviation	4,7	4,0	9,8
Коэффициент вариации Variation coefficient, %	70,1	63,5	10,3

Приведённые данные говорят о необходимости уточнения двухмерной модели эффективных толщин  $h_{эф}$  залежи ВХУ. Для всего пласта, для каждого участка, и для Восточно-Харвутинского участка с близкорасположенными скважинами по данным РИГИС построены зависимости  $h_{эф}=f(h_{об})$  по пропласткам (табл. 3). Наилучшие приближения выборок (с более высокими значениями коэффициента детерминации  $R^2$ ) дают степенные регрессионные зависимости (рис. 7, табл. 3).

Высокие значения  $R^2$  показывают, что полученные зависимости  $h_{эф}=f(h_{об})$  могут использоваться как дополнительная косвенная информация для построения двухмерных моделей эффективных га-

зонасыщенных толщин. Для дополнительной проверки качества зависимости  $h_{эф}=f(h_{об})$  проведено сопоставление коэффициентов песчаности  $k_{песч}$  для каждого из участков с коэффициентами  $k_{песч}$ , полученным по РИГИС для модели толщиной 20,3 м (максимальное значение общей толщины залежи ВХУ) (табл. 4). Расхождение значений  $k_{песч}$ , усредненного по РИГИС, и  $k_{песч}$ , полученного по вычисленным зависимостям, не превышает 2 %.

**Таблица 3.** Регрессионные зависимости эффективных толщин от общих для каждого участка пласта ПК<sub>1</sub> Ямбургского месторождения

**Table 3.** Regression dependencies of effective thicknesses on the total thicknesses for each area of reservoir PK<sub>1</sub> in the Yamburg field

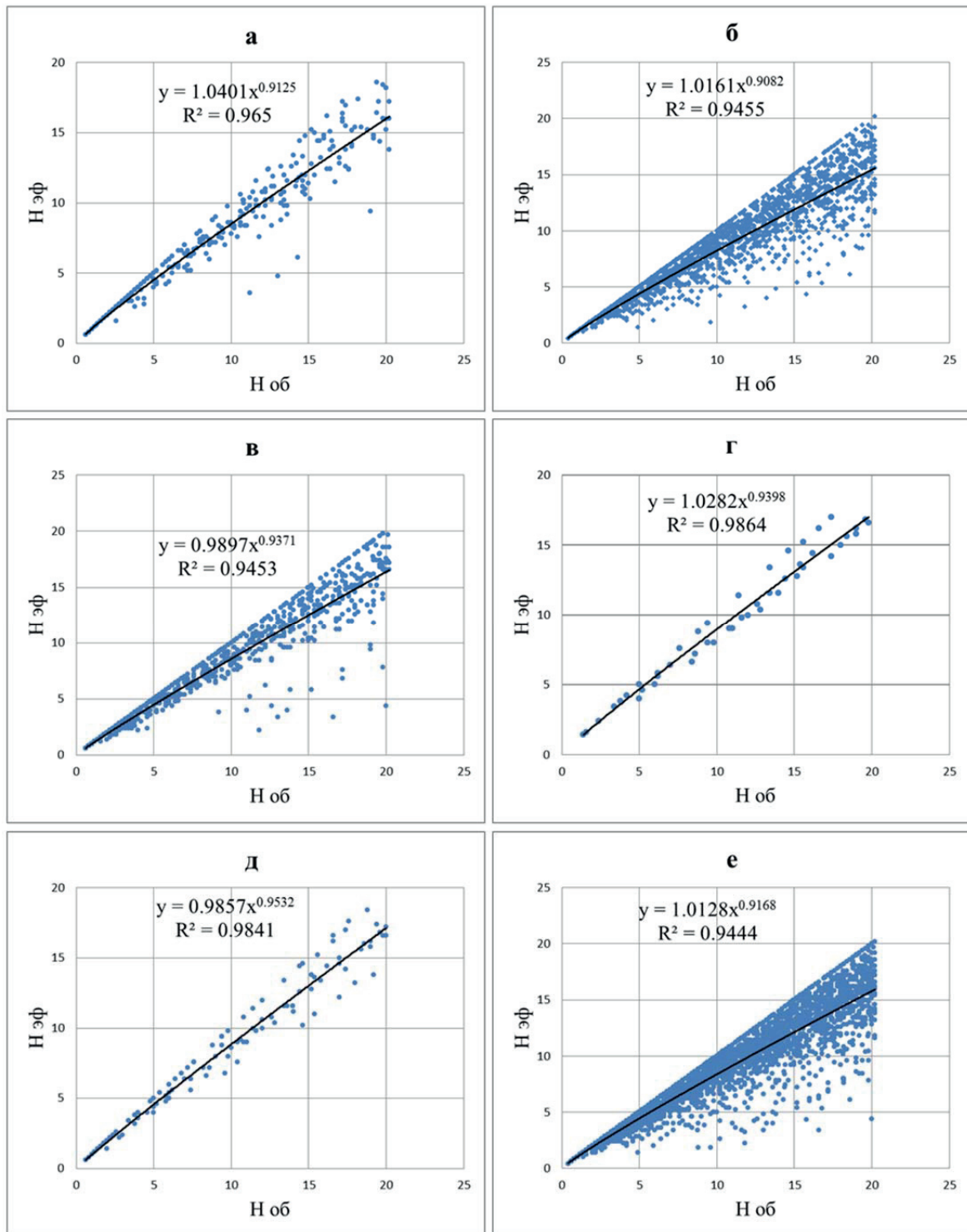
Участок/Area	Уравнение/Equation	R <sup>2</sup>
Анерьяхинский Aneryakhinsky	$h_{эф.г}=1,0401h_{об}^{0,9125}$	0,97
Ямбургский Yamburgsky	$h_{эф.г}=1,0161h_{об}^{0,9085}$	0,95
Харвутинский Kharvutinsky	$h_{эф.г}=0,9857h_{об}^{0,9532}$	0,95
Восточно-Харвутинский Vostochno-Kharvutinsky	$h_{эф.г}=0,9897h_{об}^{0,9398}$	0,99
Восточно-Харвутинский с ближайшими скважинами Vostochno-Kharvutinsky with closely located wells	$h_{эф.г}=1,0282h_{об}^{0,9532}$	0,98
Весь пласт The whole stratum	$h_{эф.г}=1,0128h_{об}^{0,9168}$	0,94

**Таблица 4.** Сопоставление коэффициентов песчаности, полученных на основе регрессионных зависимостей и по РИГИС, для модели толщиной 20,3 м (пласт ПК<sub>1</sub>, Ямбургское месторождение)

**Table 4.** Comparison of net sand coefficient based on regression dependencies with the well log interpretation data for the model of 20,3 m thickness (reservoir PK<sub>1</sub>, Yamburg field)

Участок Area	Коэффициент песчаности для модели толщиной 20,3 м, д. ед. Net sand coefficient for a model of 20,3 m thickness		Расхождение, % Difference, %
	По вычисленным зависимостям According to the calculated dependences	По РИГИС According to well log interpretation data	
Анерьяхинский Aneryakhinsky	0,80	0,81	1,72
Ямбургский Yamburgsky	0,77	0,79	1,78
Харвутинский Kharvutinsky	0,82	0,83	0,96
Восточно-Харвутинский Vostochno-Kharvutinsky	0,86	0,87	1,94
Все участки All the areas	0,79	0,80	1,50

По зависимости  $h_{эф.г}=0,9857h_{об}^{0,9532}$  построена карта  $h_{эф}$  для пласта ПК<sub>1</sub> ВХУ. Она использована как трендовая при построении карты  $h_{эф.г}$  для Вос-



**Рис. 7.** Зависимость эффективных толщин от общих по пропласткам, участки: а) Анерьяхинский; б) Ямбургский; в) Харвутинский; г) Восточно-Харвутинский; д) Восточно-Харвутинский с ближайшими скважинами; е) все участки

**Fig. 7.** Dependence of effective thicknesses on the total thicknesses for interlayers, areas: а) Aneryakhinsky; б) Yamburg; в) Kharvutinsky; г) Vostochno-Kharvutinsky; д) Vostochno-Kharvutinsky with closely located wells; е) all areas

точно-Харвутинского участка, далее эта карта называется уточнённой. Математическая модель  $h_{эф,г}$  вычислена методом квадратичной сплайн-аппроксимации с инвариантной моделью поля методом

наименьших квадратов (программный пакет Isolipе, авторы: А.В. Яковлев, В.В. Яковлев). Отметим, что инвариантность в данном алгоритме обеспечивает получение устойчивых и независимых от фор-



мальных параметров: шага и ориентации сетки, решений. В сводовой части карты значение равно 17,4 м. Уточнённая карта эффективных газонасыщенных толщин  $h_{эф.г}$  достаточно хорошо согласуется со скважинными данными, а в межскважинном пространстве она подобна конфигурации трендовой карты. Карты эффективных газонасыщенных толщин по трехмерной и по уточненной двумерной модели (согласно описанной методике) приведены на рис. 8. Сравнение статистических характеристик карт  $h_{эф.г}$ , построенных разными алгоритмами, представлено в табл. 5.

**Таблица 5.** Сопоставление эффективных газонасыщенных толщин трехмерной и двумерной модели, построенной с использованием тренда

**Table 5.** Comparison of the effective gas heights in three-dimensional and two-dimensional models using a trend

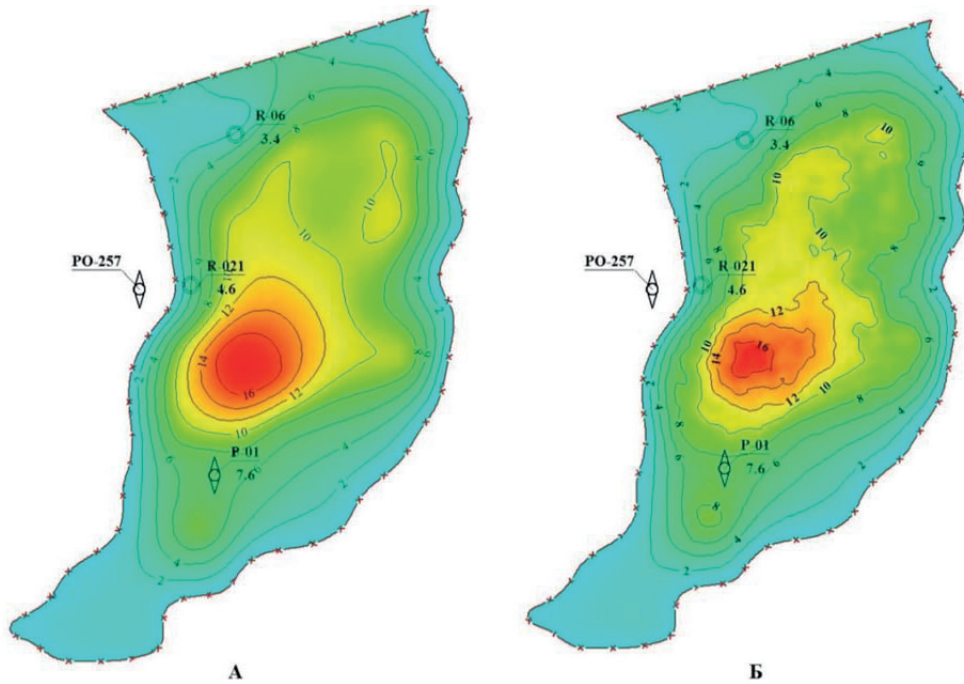
Эффективные газонасыщенные толщины, м Effective gas heights, m	Уточненная 2D модель Refined 2D model	3D модель 3D model	Расхождение, % Difference, %
Максимальное Maximum	17,4	17,4	0,4
Среднее Average	6,3	6,3	0,3
Стандартное отклонение Standart deviation	4,4	4,0	5,0
Коэффициент вариации Variation coefficient, %	69,8	63,5	9,9

Согласно данным табл. 2 и 5, наибольшее значение уточнённой модели уменьшилось на 1,7 м по сравнению с начальной картой, построенной с при-

влечением только априорной информации (значений нулей в ряде точек внешнего контура). Это хорошо согласуется с тем, что, согласно данным табл. 5, расхождения значений карты  $h_{эф.г}$  в сводовой части залежи Восточно-Харвутинского участка по трехмерной модели, построенной с использованием геолого-статистического разреза (по расширенному набору замеров), и по уточненной двумерной модели незначимы. Что касается стандартных отклонений и коэффициентов вариации, они различаются незначимо. Из этого сравнительного анализа следует, что в периферийной части залежи, освещённой скважинными данными, хотя и явно недостаточными, карта эффективных газонасыщенных толщин практически не изменилась; привлечение косвенной информации повысило точность карты только в сводовой части, в которой вообще не пробурено ни одной скважины.

Таким образом, предложенная методика создания двумерной модели эффективных газонасыщенных толщин с использованием в качестве тренда карт, построенных с использованием регрессионной зависимости эффективных толщин от общих  $h_{эф} = f(h_{об})$ , не даёт практически расхождения с картой эффективных газонасыщенных толщин, построенной через трехмерную модель, другими словами, обеспечивает внутреннюю сходимость. Уточнённая двумерная модель рекомендуется к использованию при решении геологических задач.

В заключение отметим, что в связи с появлением методик 3D геологического моделирования с переходной водонефтяной зоной [20] появилась информационная возможность создания алгорит-



**Рис. 8.** Карты эффективных газонасыщенных толщин по уточненной двумерной модели (А) и трехмерной модели (Б)

**Fig. 8.** Maps of effective gas heights on the refined two-dimensional model (according to the described method) (A) and the three-dimensional model (B)



мов построения карт эффективных нефте (газо) насыщенных толщин раздельно по зонам: переходной и предельного нефтенасыщения.

#### Выводы

1. Показано, что существующие методики моделирования карт эффективных газонасыщенных толщин не позволяют построить модель с приемлемой точностью на этапах ранней разведки (число скважин не превышает 4 шт.) при крайне неравномерной сетке скважин, особенно в случаях, когда купол структуры не освещён скважинными данными.
2. Результаты детальной корреляции показывают, что в верхней части разреза пласта ПК<sub>1</sub> Восточно-Харвугинского участка Ямбургского месторождения довольно надёжно прослеживаются глинистые и алевролитовые прослои.
3. Предложена методика моделирования эффективных газонасыщенных толщин, в которой в качестве дополнительной косвенной информации используется регрессионная зависимость эф-

фективных толщин от общих. Её условно можно разделить на два этапа. На первом шаге оцениваются указанные регрессионные зависимости, на втором строится двухмерная модель газонасыщенных толщин с использованием в качестве трендовой указанной выше карты эффективных толщин. На изучаемом объекте (пласт ПК<sub>1</sub> Восточно-Харвугинского участка Ямбургского месторождения) зависимости эффективных толщин от общих являются тесными.

4. Сопоставление моделей газонасыщенных толщин, полученных по предложенной методике, и на основе трёхмерной модели, построенной стохастическим методом с использованием расширенного набора замеров, показало хорошую внутреннюю сходимость.
5. Из изложенного следует, что модель газонасыщенных толщин пласта ПК<sub>1</sub> Восточно-Харвугинского участка Ямбургского месторождения, созданная средствами предложенной в работе методики, заметно точнее моделей, построенных по существующим методикам.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хафизов Ф.З. О геометризации границ распространения коллекторов // Геология нефти и газа. – 1984. – № 5. – С. 30–34.
2. Степанов А.В., Ставинский П.В., Кавун М.М. Прогнозирование эффективных толщин в межскважинном пространстве: методология, тенденции, оценка результатов // Геофизика. – 2008. – № 4. – С. 17–21.
3. Романов А.В. Реализация методики построения карт нефте- и газонасыщенных толщин с использованием квазитрёхмерного подхода // Территория нефтегаз. – 2011. – № 10. – С. 20–24.
4. Время формирования скоплений природного газа Западной Сибири / А.Э. Конторович, И.И. Нестеров и др. – М.: Недра, 1975. – 680 с.
5. Нестеров И.И. Вопросы теории осадконакопления платформенных отложений // Тр. ЗапСибНИГНИ. – 1968. – № 19. – С. 45–52.
6. Ежова А.В. Литологические особенности верхнемеловых отложений севера Западно-Сибирской провинции // Тр. ЗапСибНИГНИ. – 1972. – № 62. – С. 110–115.
7. Хафизов Ф.З. Повышение эффективности разведки залежей крупных нефтегазовых комплексов. – Л.: Недра, 1991. – 264 с.
8. Практические советы по 3D геологическому моделированию / Б.В. Белозёров, А.В. Буторин, П.Н. Герасименко, Е.В. Журавлёва, Р.З. Фаизов. – СПб: «Газпромнефть НТЦ», 2015. – 354 с.
9. Геологическое моделирование горизонта Ю<sub>1</sub> Томской области / А.В. Бобров, Д.В. Воробьёв, А.А. Горкальцев, К.Е. Закревский, А.Р. Залялиева, М.Ю. Иваницкий, Н.А. Парфенов, А.В. Поднебесных, В.Л. Попов, А.А. Шпиндлер, О.В. Яковенко, Д.С. Яшков. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – 154 с.
10. Cocoli-Morales E., Ronquillo-Jarillo G., Campos-Enriquez J.O. Multi-scale analysis of well-logging data in petrophysical and stratigraphic correlation // Geofisica internacional. – 2010. – № 49. – P. 55–67.
11. Richard H. Groshong 3-D Structural Geology. A practical guide to quantitative surface and subsurface map interpretation. – New York: Springer, 2006. – 410 p.
12. Dubrule O. Geostatistics for seismic data integration in earth model. – Tulsa, Society of Exploration & European Association of Geoscientists and Engineers, 2003. – 281 p.
13. Deutsch C.V. Geostatistical Reservoir Modeling. 2<sup>nd</sup> ed. – New York: John Wiley & Sons, 2007. – 88 p.
14. Stochastic Modeling and Geostatistics: principles, methods, and case studies / Ed. by J.M. Yarus, R.L. Chambers. – Tulsa, Society of Exploration & European Association of Geoscientists and Engineers, 1994. – 341 p.
15. Groshong R.H. 3-D Structural Geology. A practical guide to quantitative surface and subsurface map interpretation. – New York: Springer, 2006. – 410 p.
16. J.C. Davis. Statistics and data analysis in geology. – New York: John Wiley & Sons, 2002. – 600 p.
17. Caers J. Petroleum Geostatistics. Society of Petroleum Engineers, 2005. – 104 p.
18. Буре В.М., Парилина Е.М. Теория вероятностей и математическая статистика. – СПб: Лань, 2015. – 416 с.
19. Регламент по созданию постоянно действующих геолого-технологических моделей нефтяных и газонефтяных месторождений: ОАО ВНИИнефть им. А.П. Крылова, ОАО ЦГЭ, РГУНГ им. И.М. Губкина и др. – М.: Министерство топлива и энергетики РФ, 2000. – 60 с. URL: <https://minenergo.gov.ru/node/1575> РД 153-39.0-047-00 (дата обращения 01.02.2018).
20. Антипин Я.О., Белкина В.А. Моделирование нефтенасыщенности залежей с учётом переходной водонефтяной зоны на примере месторождения А. // Территория Нефтегаз. – 2016. – № 5. – С. 22–29.

Поступила 09.02.2018 г.

#### Информация об авторах

**Казанцев Г.В.**, аспирант кафедры геологии месторождений нефти и газа Тюменского индустриального университета.

**Белкина В.А.**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры геологии месторождений нефти и газа Тюменского индустриального университета.

UDC 553.04

## METHODS OF MAPPING THE EFFECTIVE GAS HEIGHTS AT INSUFFICIENT INFORMATION

Gleb V. Kazantsev<sup>1</sup>,  
kazancevg@inbox.ru

Valentina A. Belkina<sup>1</sup>,  
belkina@tsogu.ru

<sup>1</sup> Tyumen Industrial University,  
38, Volodarskogo Avenue, Tyumen, 625000, Russia.

**The relevance.** Gas(oil)height is the major geological parameter. Firstly, it is used to calculate reserves. The accuracy of reserve estimation strongly depends on the accuracy of this parameter model. Secondly, the map of gas(oil)height is the base to plan wells and recovery methods. This determines the relevance of the work.

**The aim** of the research is to develop the algorithm of effective gas heights modeling in conditions of small number of well data. Particularly when the well data extremely uneven arranged in the modeling area and there is no measurements in the dome of the deposit.

**Research methods:** methods of statistical analysis, local interpolation, aggregation measurements with indirect information, methods of detailed correlation, deterministic and stochastic methods for modeling geological parameters.

**Results.** It is shown that in the upper part of the PK<sub>1</sub> reservoir of Yamburg field the clay and silt interlayers are strongly observed. The existing methods of modeling do not allow simulating a model with an acceptable accuracy, for example when the grid of wells is extremely irregular (there are not many wells, less than or equal to 4) on the early stages of exploration. Especially in the cases when the dome of the reservoir is worse represented with well data. For the reservoir PK<sub>1</sub> of Yamburg field the authors have revealed the regressive dependence of the effective height on the general ones. The authors proposed the technique of modeling gas effective heights, where the regressive dependence of the effective height on the general ones is used as additional indirect information. The model of gas effective heights of PK<sub>1</sub> reservoir in Vostochno-Kharvutinskaya area of Yamburg field was built according to the technique. The comparison of the models of gas effective heights by the proposed technique and by the model based on three-dimensional model built by the stochastic method using an extended set of measurements showed good internal convergence.

**Key words:**

Gas(oil)height, model, correlation, regression dependence, indirect information, internal convergence.

## REFERENCES

1. Khafizov F.Z. O geometrizatsii granits rasprostraneniya kolektorov [Geometrization of reservoir boundaries distribution]. *Geologiya nefti i gaza*, 1984, no. 5, pp. 30–34.
2. Stepanov A.V., Stavinsky P.V., Kavun M.M. Prognozirovaniye effektivnykh tolshchin v mezhskvazhinnom prostranstve: metodologiya, tendentsii, otsenka rezultatov [Forecasting of effective thicknesses in the inter-well space: methodology, trends, evaluation of results]. *Geofizika*, 2008, no. 4, pp. 17–21.
3. Romanov A.V. Realizatsiya metodiki postroeniya kart nefte- i gazonasyshchennykh tolshchin s ispolzovaniem kvazitrekhnernogo podkhoda [Realization of a technique for constructing maps of oil and gas saturated thicknesses using quasi-three-dimensional approach]. *Territoriya neftegaz*, 2011, no. 10, pp. 20–24.
4. Kontorovich A.E., Nesterov I.I. *Vremya formirovaniya skopleniy prirodnogo gaza Zapadnoy Sibiri* [Time of formation of natural gas accumulations in Western Siberia]. Moscow, Nedra Publ., 1975. 680 p.
5. Nesterov I.I. Voprosy teorii osadkonakopleniya platformennykh otlozheniy [Issues of sedimentation theory of platform deposits]. *Trudy ZapSibNIGNI*, 1968, no. 19, pp. 45–52.
6. Ezhova A.V. Litologicheskiye osobennosti verkhnelovoykh otlozheniy severa Zapadno-Sibirskoy provintsii [Lithological features of the Upper Cretaceous deposits in the north of the West Siberian province]. *Trudy ZapSibNIGNI*, 1972, no. 62, pp. 110–115.
7. Khafizov F.Z. *Povyshenie effektivnosti razvedki zalezhey krupnykh neftegazovykh kompleksov* [Increase of deposits exploration efficiency on large oil and gas complexes]. Leningrad, Nedra Publ., 1991. 264 p.
8. Belozorov B.V., Butorin A.V., Gerasimenko P.N., Zhuravleva E.V., Faizov R.Z. *Prakticheskie sovety po 3D geologicheskoy modelirovaniyu* [Practical advices on 3D geological modeling]. St-Petersburg, Gazpromneft NTTs Publ., 2015. 354 p.
9. Bobrov A.V., Vorobev D.V., Gorkaltsev A.A., Zakrevskiy K.E., Zalyalieva A.R., Ivanitskiy M.Yu., Parfenov N.A., Podnebesnykh A.V., Popov V.L., Shpindler A.A., Yakovenko O.V., Yashkov D.S. *Geologicheskoe modelirovaniye gorizonta Yu, Tomskoy oblasti* [Geological modeling of the J<sub>1</sub> layer in Tomsk region]. Tomsk, TPU Publ. house, 2016. 154 p.
10. Coconi-Morales E., Ronquillo-Jarillo G., Campos-Enriquea J.O. Multi-scale analysis of well-logging data in petrophysical and stratigraphic correlation. *Geofisica internacional*, 2010, no. 49, pp. 55–67.
11. Groshong R.H. *3-D Structural Geology. A practical guide to quantitative surface and subsurface map interpretation*. New York, Springer, 2006. 410 p.
12. Dubrule O. *Geostatistics for seismic data integration in earth model*. Tulsa, Society of Exploration & European Association of Geoscientists and Engineers, 2003. 281 p.
13. Deutsch C.V. *Geostatistical Reservoir Modeling*. 2<sup>nd</sup> ed. New York, John Wiley&Sons, 2007. 88 p.
14. *Stochastic Modeling and Geostatistics: principles, methods, and case studies*. Ed. by J.M. Yarus, R.L. Chambers. Tulsa, Society of Exploration & European Association of Geoscientists and Engineers, 1994. 341 p.
15. Groshong R.H. *3-D Structural Geology. A practical guide to quantitative surface and subsurface map interpretation*. New York, Springer, 2006. 410 p.
16. J.C. Davis. *Statistics and data analysis in geology*. New York, John Wiley & Sons, 2002. 600 p.
17. Caers J. *Petroleum Geostatistics. Society of Petroleum Engineers*, 2005. 104 p.
18. Bure V.M., Parilina E.M. *Teoriya veroyatnostey i matematicheskaya statistika* [Theory of probability and mathematical statistics]. St-Petersburg, Lan Publ., 2015. 416 p.
19. Reglament po sozdaniyu postoyanno deystvuyushchikh geologotekhnologicheskikh modeley neftyanykh i gazoneftnyanykh mestot

rozheniy: OAO VNIIneft im. A.P. Krylova, OAO TSGE, RGUNG im. I.M. Gubkina [Regulations for creating permanent geological and technological models of oil and gas-oil fields: OJSC VNIIneft named after A.P. Krylov, OJSC TSGE, RGUNG named after I.M. Gubkin], *Ministry of Fuel and Energy of the Russian Federation*, 2000. 60 p. Available at: <https://minenergo.gov.ru/node/1575> ПД 153–39.0–047–00 (accessed 1 February 2018).

20. Antipin Ya.O., Belkina V.A. Modeling of reservoirs oil saturation taking into account the transitional water-oil zone on the deposit A. *Oil and gaz territory, Moscow*, 2016, no. 5, pp. 22–29. In Rus.

*Received: 9 February 2018.*

#### **Information about the authors**

**Gleb V. Kazantsev**, postgraduate, Tyumen Industrial University.

**Valentina A. Belkina**, Cand. Sc., associate professor, Tyumen Industrial University.

УДК 630\*114.351

## РТУТЬ В ЛИСТОВОМ ОПАДЕ ПОДТАЕЖНЫХ ЛЕСОВ НА ФОНОВОЙ ТЕРРИТОРИИ

**Боев Виктор Александрович<sup>1</sup>,**  
vikboev2009@mail.ru

**Барановская Наталья Владимировна<sup>2</sup>,**  
natalya.baranovs@mail.ru

**Боев Владислав Викторович<sup>2</sup>,**  
v.-3@mail.ru

<sup>1</sup> Тюменский государственный университет,  
Россия, 625008, г. Тюмень, ул. Червишевский тракт, 13.

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

**Актуальность** исследования связана с недостаточным объемом данных о содержании ртути в почвах и компонентах биосферы в подзоне подтайги. Листовой опад является важной составляющей биологического круговорота в бореальных лесах и источником поступления в почву химических элементов.

**Цель исследования:** выявление закономерностей распределения ртути в листовом опаде смешанных хвойно-лиственных лесов на фоновой территории.

**Объект исследования:** листовой опад смешанных хвойно-лиственных лесов (подтаежных лесов) на фоновой территории.

**Методы:** выбор пробных площадей, учет листового опада, определение содержания ртути в листовом опаде.

**Результаты.** Исследовано содержание ртути в листовом опаде лесов подтаежной зоны в фоновых условиях. Исследования проводились в юго-западной части Западно-Сибирской низменности, в системе Тарманского озерно-болотного массива, в междуречье среднего течения рек Тавды и Туры на территории Тюменского федерального заказника. Сбор листового опада проводился на учетных площадках, отличающихся соотношением лиственных и хвойных древесных пород: березово-сосновым с липой лесом; папоротниковым сосняком с примесью березы; липово-березовым лесом. Выявлены закономерности содержания ртути в листовом опаде в зависимости от видового состава древесных растений-эдикаторов. Показано, что наибольшим содержанием ртути характеризуется листовая опад липово-березового леса. Установлено распределение ртути по фракциям листового опада (хвоя, листья). Показано, что в листовой фракции опада содержание ртути выше, чем в хвойной. Проведен расчет количества ртути, поступающей в почвы лесных ландшафтов с листовым опадом.

### **Ключевые слова:**

Подзона подтайги, листовая опад, ртуть, хвойная фракция, листовая фракция.

### **Введение**

Бореальные леса занимают значительные территории как в России в целом, так и Сибири. Площадь бореальных лесов в России составляет 774,25 млн га (т. е. 45,3 % земель России и около 23 % площади сомкнутых лесов земли) [1]. Около 42 % бореальных лесов сосредоточено в Сибири [2]. Бореальные леса вносят огромный вклад в биологический круговорот химических элементов в системе почва–растение. Одним из важных компонентов, участвующих в этом процессе, является листовая опад. Масса опада составляет 1,5–2 % органического вещества, заключенного в биомассе сообществ [3]. Листовой опад играет важную роль в формировании лесной подстилки, которая выполняет ряд функций в лесных фитоценозах [4]: служит средой обитания почвенных микроорганизмов и корней растений [5], а также источником и хранилищем химических элементов [6]. Кроме того, именно ему отведена ведущая роль в биологическом круговороте химических элементов в бореальных лесах [7].

Одним из таких элементов, представляющих значительный интерес с экологической точки зрения, является ртуть. Ртуть относится к группе тяжелых металлов, обладающих высокой токсично-

стью в весьма незначительных концентрациях в компонентах биосферы [8–13].

Источники поступления ртути в атмосферу многочисленны – с продуктами сгорания различных видов топлив, с продуктами извержений вулканов, с пылью, поднятой ветром. Затем ртуть переносится на большие расстояния атмосферными потоками [11]. Так, в [14, 15] отмечено загрязнение ртутью природной среды Арктики, в экосистеме которой поступает до 300 тонн ртути и ее соединений [16]. По данным [17], из антропогенных источников поступает от 50 до 75 % от общей эмиссии ртути. Серьезные угрозы живым организмам связаны со значительной способностью ртути к биоаккумуляции в компонентах экосистем [18–20]. Несмотря на имеющее место в конце XX – начале XXI вв. снижение использования элемента и поступления его в окружающую среду в результате антропогенной деятельности, ртуть, в силу ее медленного захоронения, способна загрязнять компоненты биосферы. Согласно данным [21], в настоящее время наблюдается накопление ртути в результате техногенной деятельности в оболочках Земли в мегамоль/год в атмосфере, литосфере и гидросфере – 0,5; 8,6 и 2,4 соответственно. Так, со-



гласно данным [22], в Китае выбросы ртути увеличились с 448 до 2151 тонн в 1980–2012 гг., из них наибольший вклад внес уголь, за которым следует добыча ртути, выплавка золота, выплавка цветных металлов, производство чугуна, бытовые отходы и производство цемента, на которые приходится более 90 % общего объема выбросов. Авторы [23] отметили наличие на западе Северной Америки высоких концентраций ртути в компонентах биосферы, в связи с наличием неорганических источников ее поступления в окружающую среду.

Леса играют важную роль в глобальном биогеохимическом цикле ртути. Так, в [24] отмечено, что леса играют главную роль в цикле ртути и ее депонировании в наземных экосистемах. Накопление значительного количества элемента в почвах и биомассе лесов может создавать угрозу потенциального выброса ртути во время лесных пожаров и создавать неблагоприятные экологические условия для насекомых, обитающих в лесах [25].

Согласно данным некоторых исследователей, листовая опад является важнейшим источником поступления ртути в почву под пологом лесов [26]. Последующая аккумуляция ртути в лесной подстилке открывает путь к пищевой цепи, где она может накапливаться в организме птиц, летучих мышей и хищников [27]. Таким образом, изучение особенностей аккумуляции ртути в листовом опаде как первоисточнике поступления элемента является весьма актуальным для экологической оценки миграции в лесных биогеоценозах.

#### Материалы и методы

Приведенные в публикации результаты являются частью проводимых исследований биологического круговорота макро- и микроэлементов в биоценозах лесов подтаежной зоны [28].

Исследования проводились в Тюменском федеральном заказнике, который расположен в пределах Нижнетавдинского района Тюменской области, в юго-западной части Западно-Сибирской низменности, в системе Тарманского, озерно-болотного массива, в междуречье среднего течения рек Тавды и Туры.

Территория федерального заказника представлена пологоволнистой равниной, постепенно понижающейся в южном направлении, с абсолютной высотой в пределах от 60 до 100 м. Поверхность равнины значительно заозерена и заболочена [29].

Господствующими ландшафтами являются пологоволнистые равнины с сосново-березовыми и березовыми парковыми травяными лесами на дерново-подзолистых многогумусных почвах правобережья Тавды и достаточно дренированные высокие междуречные равнины.

Площадь заказника 54025 га (лесопокрытые – 30000 га, водный фонд – 18845 га).

Наибольшую площадь в заказнике занимают леса (46,1 %), а также различные типы болот и водоемы (40,8 %). На открытые и суходольные пространства, включающие в себя возделываемые че-

ловеком хлебные кормовые поля, а также естественные разнотравные луга, приходится всего 10,2 % его общей площади (табл. 1).

**Таблица 1.** Распределение элементов ландшафта на территории Тюменского федерального заказника [29]

**Table 1.** Distribution of landscape elements on the territory of the Tyumen Federal Wildlife Refuge [29]

Наименование элементов ландшафта Landscape elements	Площадь, га Area, ha	% к общ. площади % of total area
Вторичные высокоствольные лиственные с преобладанием березы и осины Secondary high-leaf foliage with predominance of birch and aspen	18330	34,3
Сложные сосняки с примесью других хвойных и лиственных пород Complex pine forests with an admixture of other coniferous and hardwood species	6030	11,4
Темнохвойная тайга с преобладанием ели и пихты Dark coniferous taiga with predominance of spruce and fir	1280	2,4
Разнотравные луга Grated meadows	1540	2,9
Хлебные поля и посеvy силосных культур Bread fields and silage crops	3940	7,3
Ромовые и кустарниково-травяные болота Rum and bush-grass bogs	18030	33,7
Озера, речки Lakes, streams	3885	7,1
Населенные пункты, грунтовые дороги Settlements, dirt roads	530	0,9
Итого общая площадь заказника Total area of the reserve	53,385	100

Отбор образцов листового опада проводился на трех учетных площадках, площадь которых составляет 0,25 га. Почвы всех учетных площадок являются дерново-подзолистыми. Учетные площадки отличаются видовым составом растительного покрова.

Площадки отличаются соотношением видового состава деревьев-эдикаторов (табл. 2).

**Таблица 2.** Распределение деревьев-эдикаторов по учетным площадкам

**Table 2.** Distribution of trees-edificators over the registration areas

№ площадки Site no.	Количество деревьев/Number of trees				
	Сосны Pine trees (Pinus sylvestris)	Березы Birch trees (Betula pendula)	Осины Aspen (Populus tremula)	Липы Lime trees (Tilia cordata)	Всего Total
1	163 (75,8)	46 (21,4)	6 (2,8)	0	215(100)
2	74 (31,6)	86 (36,8)	18 (7,7)	56 (23,9)	234(100)
3	0	92 (28,5)	12 (3,7)	219 (67,8)	323(100)

Примечание: в скобках указана доля (%) деревьев-эдикаторов от общего количества на площадке.

Note: in parentheses, the percentage (%) of edifier trees from the total number on the site.

Как следует из представленных в таблице данных, на площадке 1 доминирующей породой является сосна (75,8 %), затем следует береза, а количество осины незначительно (2,8 %); на площадке 3 имеет место преобладание липы (67,8 %), затем следует береза и в незначительном количестве осина – 28,5 и 3,7 % соответственно; на площадке 2 наблюдается приблизительно равное соотношение между количеством сосны и березы – 31,6 и 36,8 % соответственно, затем следует липа (23,6 %), а количество осины незначительно (7,7 %).

Для сбора опада на каждой пробной площадке в конце августа 2016 г. перед началом листопада было установлено по десять ящичков, изготовленных из дерева с площадью дна 1 м<sup>2</sup>. Дно ящичков было выложено полимерной пленкой с отверстиями для стока дождевой воды. Ящички изготовлены по методике, предложенной в [30]. Отбор проб листового опада производился в конце октября 2016 г. после окончания периода листопада у лиственных пород.

Перед анализом на содержание ртути листового опада был высушен на воздухе, затем каждая проба листового опада была разделена на листовую и хвойную фракции (при условии наличия).

К тому же для выяснения взаимного обмена элементом на том же объекте на площадках 1 и 2 была отобрана почва на основе методов изучения почв и лесных сообществ [31, 32]. Отбор производился из разрезов.

После отбора почва была высушена при естественной температуре и измельчена с применением виброистирателя.

Определение содержания ртути проводилось на атомно-абсорбционном спектрофотометре РА-915+ с приставкой РП-91С с использованием пакета РП-91С. Измерение массовой доли общей ртути в пробах почв и грунтов состоит в атомизации содержащегося в пробе элемента в двухсекционном пи-

ролизаторе РП-91С и последующем его определении методом беспламенной атомной абсорбции на РА-915+. Общее количество определений составило 59.

### Результаты исследования и обсуждение

Результаты определения содержания ртути в листовом опаде и его хвойной и листовой фракциях приведены в табл. 3.

Из представленных в таблице данных следует, что содержание ртути в листовой фракции исследованных пробных площадок превышает содержание ртути в хвойной фракции опада. Так, для первой площадки различие в содержании ртути между листовой фракцией и хвойной составляет почти 10 % в пользу первой, а на площадке № 2 различие увеличивается до 30 %. Таким образом, несмотря на достаточно значительное преобладание на первой площадке деревьев хвойных пород, следует констатировать тот факт, что основной привнос ртути в данном биогеоценозе осуществляется именно с опадом лиственных пород деревьев. Это касается анализа за временной период в один год, поскольку различие содержания Hg в хвое разного возраста и листьях, отобранных непосредственно с деревьев, может иметь несколько иную картину соотношения элемента в разных типах растений. При этом коэффициент биологического поглощения, рассчитанный как отношение содержания ртути в золе к ее содержанию в почвах данного биогеоценоза, показал, что интенсивность всасывания изучаемого элемента с почвенными растворами для изученных видов древесных пород практически не отличается (последняя строка в табл. 3).

Различие в привносе элемента в зависимости от типа лиственных пород деревьев, встречающихся на территории (липа, береза, осина), нами не изучалось по причине сложности проведения дифференциации при данном методе отбора, однако следует отметить, что преобладающим видом является

**Таблица 3.** Содержание ртути в листовом опаде лесов подтаежной зоны

**Table 3.** Content of mercury in the leaf litter of forests of the subtaiga zone

	Содержание, мкг/кг/Content, mkg/kg				
	Площадка/Site				
	1		3	2	
	Фракция/Fraction				
	Хвойная Coniferous	Листовая Leaf	Листовая Leaf	Хвойная Coniferous	Листовая Leaf
X, мкг/кг/X, mkg/kg	27,7	34,0	47,4	25,6	47,3
min-max	24,0–33,8	32,0–50,8	37,5–52,5	20,8–33,1	31,4–57,1
Стандартная ошибка/Standard error	2,17		1,87	2,81	
Среднеквадратичное отклонение Standard deviation	9,71		5,62	12,56	
Содержание в горизонте A1 почвы Content in horizon A1 of soil	24,8		–	30,4	
Коэффициент биологического поглощения Biological absorption coefficient	1,12 (1 %=0,024)	1,37 (1 %=0,026)	–	0,84 (1 %=0,023)	1,56 (1 %=0,024)

Примечание: X – среднее арифметическое; min-max – наименьшее и наибольшее содержание (мкг/кг); КБП – коэффициент биологического поглощения.

Note: X is the arithmetic mean; min-max is the smallest and largest content (μg/kg); CBP is the coefficient of biological absorption.

ся липа. При этом для площадок 2 и 3 содержание ртути в листовой фракции практически идентично и составляет 47 мкг/кг. Это свидетельствует о том, что различие в концентрации элемента представителями лиственных пород деревьев либо не существенны, либо береза, представленная на площадке № 3 тридцатью процентами встречающихся деревьев, привносит основной вклад в поступление данного элемента. Этот вопрос требует дополнительных специальных исследований. Для примера, в листе деревьев на территории США содержание Hg составляет  $55 \pm 7$  мкг/кг [13].

Количество ртути, определенное нами в листовом опаде данного БГЦ, полностью соответствует таковому, определенному в верхнем слое почв разреза. Так, для всех площадок содержание ртути в листовом опаде в среднем составляет 36 мкг/кг, а для верхнего горизонта почвы – 27,6 мкг/кг. С глубиной концентрация элемента уменьшается, что свидетельствует о его преимущественном поступлении именно с листовым опадом (рисунок).

**Таблица 4.** Среднее содержание Hg в почвах объекта

**Table 4.** Average content of Hg in the soils of the site

Горизонт Horizon	Глубина (см) Depth (sm)	Содержание Hg (мкг/кг) Hg content (mkg/kg)
A1	5–13	27,6
A1A2	13–25	10,7
A2	25–35	5,4
A2B	35–50	4,5
B	50–90	5,9

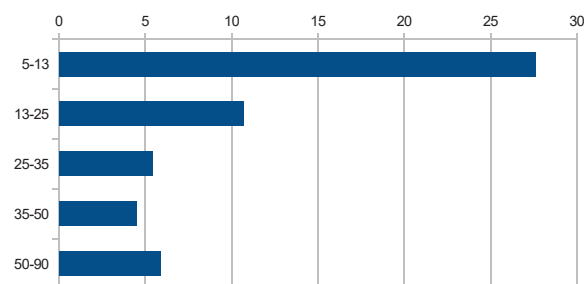
Из представленных данных (табл. 3) видно, что содержание Hg в листовом опаде соответствует значениям верхнего почвенного горизонта.

Был проведен расчет количества ртути, поступающей с листовым опадом на площадь 1 га, на ранее описанных учетных площадках с использованием данных [28], результаты которого приведены в табл. 5.

Из представленных в табл. 5 данных можно расположить учетные площадки в соответствии с массой ртути, поступающей на поверхность почвы с листовым опадом.

Наибольшее количество ртути поступает на поверхность почв березово-соснового с липой леса (площадка 2), затем следует папоротниковый сосняк с примесью березы (площадка 1), наименьшее

количество ртути поступает с опадом в почвы липово-березового леса (площадки 3): 729,2; 672,8 и 474,3 г/га соответственно. Таким образом, четко прослеживается связь между количеством ртути, содержащейся в листовом опаде, и видовым составом древесных растений-эдификаторов участка.



**Рисунок.** Среднее содержание Hg в почвах площадок 1 и 2. x – содержание (мкг/кг), y – глубина горизонтов (см)

**Figure.** Hg average content in the soils of the registration areas 1, 2. x is the content (mkg/kg), y is the depth of the horizons (cm)

Представленные в табл. 5 данные показывают, что наибольшее количество ртути содержится в листовой фракции опада: 58,9 % на площадке 1 и 64,25 % на площадке 2.

Полученные данные о содержании Hg в почве и закономерностях ее распространения по профилю [33] показали, что наиболее высокие концентрации элемента характерны для верхнего слоя почв (рисунок). В целом для почв фоновой территории характерно варьирование элемента в диапазоне от 1,8 до 24,8 мг/кг. Значимо высокие концентрации ртути именно в верхнем слое почвы могут объясняться ее поступлением с растительным опадом.

#### Выводы

1. Наибольшее количество ртути содержится в листовой фракции листового опада смешанных хвойно-лиственных лесов.
2. Количество ртути, поступающей на поверхность почвы смешанных хвойно-лиственных лесов с листовым опадом, определяется видовым составом и соотношением древесных растений-эдификаторов.
3. Листовой опад в фоновых условиях может являться источником поступления ртути в почву.

**Таблица 5.** Масса ртути, поступающей на поверхность почвы с листовым опадом

**Table 5.** Mass of mercury entering the surface of the soil with leaf litter

Масса ртути, поступающей на поверхность почвы с листовым опадом на площадь 1 га/г Mass of mercury entering the surface of the soil with leaf litter in ha/year					
№ площадки/Site no.	1		3	2	
Фракция опада Litter fraction	Хвойная Coniferous	Листовая Leaf	Листовая Leaf	Хвойная Coniferous	Листовая Leaf
Масса Hg во фракциях опада в г/га Hg mass in litter fractions in ha/year	276,8 (41,1)	396 (58,9)	474,3 (100)	256,4 (35,2)	472,8 (64,8)
Суммарная масса Hg, поступающей с опадом в г/га Total mass of Hg coming from the fall in ha/year	672,8 (100)		474,3 (100)	729,2 (100)	

Примечание: в скобках указано содержание ртути (%) во фракции опада относительно суммарного содержания в опаде.

Note: in parentheses, the percentage (%) of edifier trees from the total number on the site.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лесной фонд России (по данным Государственного учета лесного фонда по состоянию на 1 января 2008 г.): Справочник. – М. Федер. служба лес. хоз-ва России. ВНИИЦлесресурс, 1999. – 650 с.
2. Соколов В.А. Основы управления лесами Сибири. – Красноярск: СО РАН, 1997. – 308 с.
3. Родин Л.Е., Базилевич Н.И. Динамика органического вещества и биологический круговорот зольных элементов и азота в основных типах растительности земного шара. – М.; Л.: Наука, 1965. – 256 с.
4. Лиханова Н.В. Роль растительного опада в формировании лесной подстилки на вырубках ельников средней тайги // Лесной журнал. – 2014. – № 3. – С. 52–66.
5. Ильина Т.М., Сапожников А.П. Лесные подстилки как компонент лесного биогеоценоза // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2007. – № 5. – С. 45–48.
6. Решетникова Т.В. Лесные подстилки как депо биогенных элементов // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2011. – № 12. – С. 74–81.
7. Растительный опад в коренном ельнике и лиственно-хвойных насаждениях / А.А. Дымов, К.С. Бобкова, В.В. Тужилкина, Д.А. Ракина // Лесной журнал. – 2012. – № 3. – С. 7–18.
8. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
9. Трахтенберг И.М., Коршун А.М. Ртуть и ее соединения в окружающей среде (гигиенические и экологические аспекты) / под общ. ред. И.М. Трахтенберга. – К. Выща шк., 1990. – 232 с.
10. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник в 6 кн. Кн. 5: Редкие d-элементы / под ред. Э.К. Буренкова. – М.: Экология, 1997. – 576 с.
11. Influence of soil mercury concentration and fraction on bioaccumulation process of inorganic mercury and methylmercury in rice (*Oryza sativa* L.) / Jun Zhou, Hongyan Liu, Buyun Du, Lihai Shang, Junbo Yang, Yusheng Wang // Environmental Science and Pollution Research. – 2015. – V. 22. – P. 6144–6154.
12. Anthropogenic mercury sequestration in different soil types on the southeast coast of China / Haibo Zhang, Yuan Li, Yongming Luo, P. Christie // Journal of Soils and Sediments. – 2018. – V. 18. – P. 1207–1208.
13. Mercury distribution across 14 U.S. forests. P. I: spatial patterns of concentrations in biomass, litter, and soils / D. Obrist, D.W. Johnson, S.E. Lindber, Y. Luo, O. Hararuk, R. Bracho, J.J. Battles, D.B. Dail, R.L. Edmonds, R.K. Monson, S.V. Ollinger, S.G. Pallardy, K.S. Pregitzer, D.E. Todd // Environ. Sci. Technol. – 2011. – V. 45. – P. 3974–3981.
14. AMAP Assessment 2002: dHeavy Metals in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). – Oslo, Norway, 2002. – 265 p.
15. AMAP Assessment 2011: Mercury in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). – Oslo, Norway, 2011. – 193 p.
16. A mass balance inventory of mercury in the Arctic Ocean / P. Outridge, R. Macdonald, F. Wang, G. Stern, A. Dastoor // Environ Chem. – 2008. – V. 5. – P. 89–111.
17. Critical levels of atmospheric pollution for operation modeling of mercury in forest and takes ecosystems / M. Maily, K. Bishop, I. Bridman, et al. // Sc. Tot. Environ. – 2003. – V. 304. – P. 83–106.
18. Effect of Mercury on General and Reproductive Health of Large-mouth Bass (*Micropterus salmoides*) from Three Lakes in New Jersey / A.S. Friedman, E. Kimble Costain, L. Deborah, L. MacLachy, W. Stansley, E.J. Wahuta // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2002. – V. 52. – P. 117–122.
19. Gochfeld M. Case of mercury exposure, bioavailability and absorption // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2003. – V. 56. – P. 174–179.
20. Increasing rates of atmospheric mercury deposition in midcontinental North America / E.B. Swain, D.R. Engstrom, T.A. Henning, P.L. Bresonic // Science. – 1992. – V. 257. – P. 784–787.
21. Marine Biogeochemical Cycling of Mercury / W.F. Fitzgerald, H. Carl et al. // Chem. Rev. – 2007. – V. 107. – P. 641–642.
22. Anthropogenic mercury emissions from 1980 to 2012 in China / Ying Huang, Meihua Deng, Tingqiang Li, Jan Japenga, Qianqian Chen, Xiaoe Yang, Zhenli He // Environmental Pollution. – July 2017. – V. 226. – P. 230–239.
23. Mercury in western North America: a synthesis of environmental contamination, fluxes, bioaccumulation, and risk to fish and wildlife / C.A. Eagles-Smith, J.G. Wiener, Ch.S. Eckley, J.J. Willacker, D.C. Evers, M. Marvin-Di Pasquale, D. Obrist, J.A. Fleck, G.R. Aiken, J.M. Lepak, A.K. Jackson, J.P. Webster, A.R. Stewart, J.A. Davis, Ch.N. Alpers, J.T. Ackerman // Science of The Total Environment. – 15 October 2016. – V. 568. – P. 1213–1226.
24. Soil mercury distribution in adjacent coniferous and deciduous stands highly impacted by acid rain in the Ore Mountains, Czech Republic / T. Navrátil, J.B. Shanley, J. Rohovec, F. Oulehle, M. Šimeček, J. Houška, P. Cudlin // Applied Geochemistry. – December 2016. – V. 75. – P. 63–75.
25. Mercury in terrestrial forested systems with highly elevated mercury deposition in southwestern China: the risk to insects and potential release from wildfires / Jun Zhou, Zhangwei Wang, Ting Sun, Huan Zhang, Xiaoshan Zhang // Environmental Pollution. – May 2016. – V. 212. – P. 188–196.
26. The fate of mercury and its relationship with carbon, nitrogen and bacterial communities during litter decomposing in two subtropical forests / Ming Maad, Hongxia Duab, Dingyong Wangac, Tao Sunac, Siwei Sunac, Guang Yangac // Applied Geochemistry. – November 2017. – V. 86. – P. 26–35.
27. Atmospheric mercury deposition to forests in the eastern USA / M.R. Risch, J.F. De Wild, D.A. Gay, L. Zhang, E.W. Boyer, D.P. Krabbenhoft // Environmental Pollution. – September 2017. – V. 228. – P. 8–18.
28. Боев В.А., Боев В.В. Соотношение хвойной и листовой составляющих и величина листового опада смешанных хвойно-лиственных лесов подзоны подтайги // Вестник Омского государственного аграрного университета. – 2017. – № 1. – С. 43–49.
29. Гуров В.И., Крюков К.В. Проект внутрихозяйственного устройства государственного заказника «Тюменский» / Отчет Западно-Сибирской проектно-изыскательской экспедиции главного управления охотничьего хозяйства и заповедников при Совете Министров РСФСР. – Новосибирск, 1980. – 193 с.
30. Родин Л.Е., Ремезов Н.П., Базилевич Н.И. Методические указания к изучению динамики и биологического круговорота в фитоценозах. – Л.: Изд-во «Наука», Ленингр. отд., 1967. – 145 с.
31. Методы изучения лесных сообществ / Е.Н. Андреева, И.Ю. Баккал, В.В. Горшков, И.В. Лянгузова, Е.А. Мазная, В.Ю. Нешатаев, В.Ю. Нешатаева, Н.И. Ставрова, В.Т. Ярмишко, М.А. Ярмишко. – СПб.: НИИХимии СПбГУ, 2002. – 240 с.
32. Розанов Б.Г. Морфология почв. – М.: Академический проект, 2004. – 432 с.
33. Боев В.В. Распределение ртути в дерново-подзолистых почвах восточной части Тюменского федерального заказника // Творчество юных – шаг в успешное будущее: материалы VIII Всероссийской научной студенческой конференции с элементами научной школы им. профессора М.К. Коровина. – Томск, 23–27 ноября 2015. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – С. 214–216.

Поступила 26.04.2018 г.



#### **Информация об авторах**

**Боев В.А.**, кандидат биологических наук, доцент кафедры геоэкологии Тюменского государственного университета.

**Барановская Н.В.**, доктор биологических наук, профессор кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Боев В.В.**, аспирант кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 630\*114.351

**MERCURY IN LEAF LITTER OF SUBTAIGA FORESTS ON THE NATURAL TERRITORY****Viktor V. Boev<sup>1</sup>,**  
vikboev2009@mail.ru**Natalya V. Baranovskaya<sup>2</sup>,**  
natalya.baranovs@mail.ru**Vladislav V. Boev<sup>2</sup>,**  
v.-3@mail.ru<sup>1</sup> Tyumen State University,  
13, Chervishevskiy Tract, Tyumen, 625008, Russia.<sup>2</sup> National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin Avenue, Tomsk 634050, Russia.

**The relevance** of the research is related to insufficient volume of data on mercury content in soils and components of biosphere in the subtaiga subzone. Leaf litter is an important component of the biological cycle in boreal forests and the source of chemical elements entering the soil.

**The main aim** is to reveal the regularities of mercury distribution in the leaf litter of mixed coniferous-deciduous forests in the natural territory.

**Object** of researches is leaf litter of mixed coniferous-deciduous forests (subtaiga forests) in the natural territory.

**Methods:** selection of trial plots, account for leaf litter, determination of mercury content in leaf litter.

**Results.** The authors have studied mercury content in the leaf litter of the forests of the subtaiga zone under background conditions. The investigations were carried out in the southwestern part of the West Siberian lowland, in the Tarman lake-bog massif system, in the interfluvium of the middle course of the Tavda and Tura rivers in the territory of the Tyumen Federal Wildlife Refuge. The leaf litter was taken at the registration sites, differing in the ratio of deciduous and coniferous tree species: birch-pine with a linden forest; fern pine with an admixture of birch; lime-birch forest. The authors determined the regularities of mercury content in leaf litter depending on the species composition of the woody plant-edificators. It is shown that leaf litter of lime-birch forest is characterized by the highest mercury content. The distribution of mercury is determined by the fractions of leaf litter (needles, leaves). Mercury distribution by leaf litter (needles, leaves) fractions is determined. It is shown that mercury content in the leaf litter fraction is higher than that in the coniferous one. The authors calculated mercury amount entering the soils of forest landscapes with leaf fall.

**Key words:**

Subtaiga zone, leaf litter, mercury, coniferous fraction, leaf fraction.

**REFERENCES**

1. *Lesnoy fond Rossii po dannym Gosudarstvennogo ucheta lesnogo fonda po sostoyaniyu na 1 yanvarya 2008 g. Spravochnik* [Forest Fund of Russia (according to the State Forest Fund Inventory as of January 1, 2008): Directory]. Moscow, VNIIClesresurs Publ., 1999. 650 p.
2. Sokolov V.A. *Osnovy upravleniya lesami Sibiri* [Basics of Siberian forest management]. Krasnoyarsk, SO RAN Publ., 1997. 308 p.
3. Rodin L.E., Bazilevich N.I. *Dinamika organicheskogo veshchestva i biologicheskoy krugovorot zolnykh ehlementov i azota v osnovnykh tipakh rastitelnosti zemnogo shara* [Dynamics of organic matter and biological circulation of ash elements and nitrogen in the main types of vegetation of the globe]. Moscow; Leningrad, Nauka Publ., 1965. 256 p.
4. Likhanova N.V. The role of vegetative litter in forest litter formation on clearings of spruce forests of the middle taiga. *Forest journal*, 2014, no. 3, pp. 52–66. In Rus.
5. Il'ina T.M., Sapozhnikov A.P. Forest litter as a component of forest biogeocenosis. *Messenger of the Krasnoyarsk State Agrarian University*, 2007, no. 5, pp. 45–48. In Rus.
6. Reshetnikova T.V. Forest litter as a depot of biogenic elements. *Messenger of the Krasnoyarsk State Agrarian University*, 2011, no. 12, pp. 74–81. In Rus.
7. Dymov A.A., Bobkova K.S., Tuzhilkina V.V., Rakina D.A. Vegetative litter in the native spruce forest and deciduous-coniferous plantations. *Forest journal*, 2012, no. 3, pp. 7–18. In Rus.
8. Kabata-Pendias A., Pendias H. *Mikroehlementy v pochvakh i rasteniyakh* [Microelements in soils and plants]. Moscow, Mir Publ., 1989. 439 p.
9. Trakhtenberg I.M., Korshun A.M. *Rtut i ee soedineniya v okruzhayushchey srede (gigienicheskie i ehkologicheskie aspekty)* [Mercury and its compounds in the environment (hygienic and environmental aspects)] Kiev, Vyshcha shkola Publ., 1990. 232 p.
10. Ivanov V.V. *Ekologicheskaya geokhimiya. Elementov spravochnik v 6 kn. Kn. 5: redkie d-elementy* [Ecological geochemistry of elements: a reference book in 6 books. B. 5: Rare d-elements]. Moscow, Ekologiya Publ., 1997. 576 p.
11. Jun Zhou, Hongyan Liu, Buyun Du, Lihai Shang, Junbo Yang, Yusheng Wang. Influence of soil mercury concentration and fraction on bioaccumulation process of inorganic mercury and methylmercury in rice (*Oryza sativa* L.). *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, vol. 22, pp. 6144–6154.
12. Haibo Zhang, Yuan Li, Yongming Luo, Peter Christie. Anthropogenic mercury sequestration in different soil types on the southeast coast of China. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, vol. 18, pp. 1207–1208.
13. Obrist D., Johnson D.W., Lindber S.E., Luo Y., Hararuk O., Bracho R., Battles J.J., Dail D.B., Edmonds R.L., Monson R.K., Ollinger S.V., Pallardy S.G., Pregitzer K.S., Todd D.E. Mercury distribution across 14 U.S. forests. P. I: spatial patterns of concentrations in biomass, litter, and soils. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, vol. 45, pp. 3974–3981.

14. AMAP Assessment 2002: Heavy Metals in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). Oslo, Norway, 2002. 265 p.
15. AMAP Assessment 2011: Mercury in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). Oslo, Norway, 2011. 193 p.
16. Outridge P., Macdonald R., Wang F., Stern G., Dastoor A. A mass balance inventory of mercury in the Arctic Ocean. *Environ Chem*, 2008, vol. 5, pp. 89–111.
17. Maily M., Bishop K., Bridman I. Critical levels of atmospheric pollution for operation modeling of mercury in forest and takes ecosystems. *Sc. Tot. Environ*, 2003, vol. 304, pp. 83–106.
18. Friedman A.S., Kimble Costain E., Deborah L., MacLatchy L., Stansley W., Wahuta E.J. Effect of Mercury on General and Reproductive Health of Largemouth Bass (*Micropterus salmoides*) from Three Lakes in New Jersey. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2002, vol. 52, pp. 117–122.
19. Gochfeld M. Case of mercury exposure, bioavailability and absorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2003, vol. 56, pp. 174–179.
20. Swain E.B., Engstrom D.R., Henning T.A., Bresonic P.L. Increasing rates of atmospheric mercury deposition in midcontinental North America. *Science*, 1992, vol. 257, pp. 784–787.
21. Willam F., Fitzgerald, Carl H. Marine Biogeochemical Cycling of Mercury. *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, pp. 641–642.
22. Ying Huang, Meihua Deng, Tingqiang Li, Jan Japenga, Qianqian Chen, Xiaoe Yang, Zhenli He. Anthropogenic mercury emissions from 1980 to 2012 in China. *Environmental Pollution*, 2017, vol. 226, pp. 230–239.
23. Eagles-Smith C.A., Wiener J.G., Eckley Ch.S., Willacker J.J., Evers D.C., Marvin-Di Pasquale M., Obrist D., Fleck J.A., Aiken G.R., Lepak J.M., Jackson A.K., Webster J.P., Stewart A.R., Davis J.A., Alpers Ch.N., Ackerman J.T. Mercury in western North America: A synthesis of environmental contamination, fluxes, bioaccumulation, and risk to fish and wildlife. *Science of The Total Environment*, 2016, vol. 568, pp. 1213–1226.
24. Navrátil T., Shanley J.B., Rohovec J., Oulehle F., Šimeček M., Houška J., Cudlin P. Soil mercury distribution in adjacent coniferous and deciduous stands highly impacted by acid rain in the Ore Mountains, Czech Republic. *Applied Geochemistry*, 2016, vol. 75, pp. 63–75.
25. Jun Zhou, Zhangwei Wang, Ting Sun, Huan Zhang, Xiaoshan Zhang. Mercury in terrestrial forested systems with highly elevated mercury deposition in southwestern China: The risk to insects and potential release from wildfires. *Environmental Pollution*, 2016, vol. 212, pp. 188–196.
26. Ming Maad, Hongxia Duab, Dingyong Wangac, Tao Sunac, Siwei Sunac, Guang Yangac. The fate of mercury and its relationship with carbon, nitrogen and bacterial communities during litter decomposing in two subtropical forests. *Applied Geochemistry*, 2017, vol. 86, pp. 26–35.
27. Risch M.R., De Wild J.F., Gay D.A., Zhang L., Boyer E.W., Krabbenhoft D.P. Atmospheric mercury deposition to forests in the eastern USA. Krabbenhoft. *Environmental Pollution*, 2017, vol. 228, pp. 8–18.
28. Boev V.A., Boev V.V. The ratio of coniferous and leafy components and the value of leafy litter of mixed coniferous-deciduous forests of the subtaiga subzone. *Messenger of Omsk State Agrarian University*, 2017, no. 1, pp. 43–49. In Rus.
29. Gurov V.I., Kryukov K.V. Proekt vnutrikhozyaystvennogo ustroystva gosudarstvennogo zakaznika «Tyumenskiy» [The project of the on-farm structure of the state reserve «Tyumenskiy»]. *Otchet Zapadno-Sibirskoy proektno izyskatelskoy ekspeditsii glavnogo upravleniya okhotnicheskogo khozyaystva i zapovednikov pri Sovete Ministrov RSFSR* [Report of the West Siberian design and survey expedition of the main department of hunting economy and reserves at the Council of Ministers of the RSFSR]. Novosibirsk, 1980. 193 p.
30. Rodin L.E., Remezov N.P., Bazilevich N.I. *Metodicheskie ukazaniya k izucheniyu dinamiki i biologicheskogo krugovorota v fitocenozakh* [Methodical instructions to the study of dynamics and biological cycle in phytocenoses]. Leningrad, Nauka Publ., 1967. 145 p.
31. Andreeva E.N., Bakkal I.Yu., Gorshkov V.V., Lyanguzova I.V., Maznaya E.A., Neshataev V.Yu., Neshataeva V.Yu., Stavrova N.I., Yarmishko V.T., Yarmishko M.A. *Metody izucheniya lesnykh soobshchestv* [Methods of studying forest communities]. St-Petersburg, NIIKhimii SPbGU Publ., 2002. 240 p.
32. Rozanov B.G. *Morfologiya pochv* [Morphology of soils]. Moscow, Akademicheskii proekt Publ., 2004. 432 p.
33. Boev V.V. Raspreделение rtuti v dornovo-podzolistykh pochvakh vostochnoy chasti Tyumenskogo federalnogo zakaznika [Distribution of mercury in sod-podzolic soils in the eastern part of the Tyumen Federal Wildlife Refuge]. *Tvorchestvo yunykh – shag v uspehnoe budushee: materialy VIII Vserossiyskoy nauchnoy studentcheskoy konferentsii s elementami nauchnoy shkoly imeni professora M.K. Korovina* [Creativity of the young is a step into a successful future: Proc. of the VIII All-Russian Scientific Student Conference with elements of the scientific school named after Professor M.K. Korovin]. Tomsk, TPU Publ., 2015. pp. 214–216.

Received: 26 April 2018.

#### Information about the authors

**Viktor V. Boev**, Cand. Sc., associate professor, Tyumen State University.

**Natalia V. Baranovskaya**, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Vladislav V. Boev**, graduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 552.57, 552.52

## МЕТАЛЛОНОСНЫЕ УГЛИ АЗЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИРКУТСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

Ильенок Сергей Сергеевич<sup>1</sup>,  
ilenokss@tpu.ru

Арбузов Сергей Иванович<sup>1</sup>,  
siarbuzzov@mail.ru

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 635050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

**Актуальность** работы обусловлена необходимостью поиска новых источников ценных элементов, определяющих развитие современной инновационной экономики. В качестве их перспективного источника рассматриваются угли и золы углей. Изучение геохимических особенностей углей и форм нахождения химических элементов в углях и золах углей необходимо для оценки металлоносности угольных месторождений, разработки критериев выявления металлоносных углей и методик по извлечению ценных элементов. Перспективным источником ценных элементов является Азейское месторождение, в котором содержание ряда ценных элементов достигает возможных промышленно значимых рудных концентраций.

**Цель исследований:** выявить геохимические особенности и формы нахождения элементов-примесей в углях, золах углей и неугольных прослоях угольных пластов Азейского месторождения.

**Объектами** исследования являются угли и углевлещающие породы Азейского месторождения Иркутского бассейна.

**Методы:** инструментальный нейтронно-активационный анализ, масс-спектрометрический метод с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным анализом, озоление проб с определением зольности и влажности, экстрагирование битумов и гуминовых кислот.

**Результаты.** Выявлено обогащение углей Азейского месторождения рядом редких элементов-примесей (REE, Sc, Zr, Hf, Ta, Th), важную роль в котором играет пирокластический материал как источник редкоземельных элементов, тория, тантала, циркония и гафния. Установлено, что угли из зоны окисления характеризуются аномально высокими концентрациями редких элементов-примесей (REE, Sc, Cr, Co, Au), припочвенные зоны угольных пластов обогащены тяжелыми редкоземельными элементами, Sc, Co, Sb, Ta, Hf, Ba. Выявлено наличие самородной и интерметаллической минерализации в углях. Установлено, что в малосернистых углях (-0,5 %) с низким содержанием сульфидной серы преобладают самородные формы элементов-халькофилов. Всего обнаружено свыше 80 минеральных форм элементов-примесей, в том числе монацит, бастнезит, циркон, бадделеит, самородные и интерметаллические соединения и т. д.

### Ключевые слова:

Азейское месторождение, уголь, зола угля, редкие элементы, тонштейны, формы нахождения элементов.

### Введение

В настоящий момент существует большое количество работ, в которых указываются промышленно значимые концентрации различных химических элементов в углях. Угли и продукты их сжигания считаются перспективным источником ряда ценных элементов и главным источником германия [1–6]. Разработан ряд патентов на извлечение определенных элементов из углей. Отдельные элементы уже извлекаются из углей в промышленных масштабах – в Китае из углей извлекаются германий и литий. Всё это указывает на возрастающий интерес к углям, как к источнику рудных элементов.

Одним из перспективных источников ценных элементов считается Азейское месторождение Иркутского угольного бассейна. Азейское угольное месторождение разрабатывается с 1987 г. по настоящее время. Уголь в объёме 1,55 млн т ежегодно поставляется на промышленные предприятия, где продукты его сжигания накапливаются в отвалах. В ряде работ показано, что угли и промышленные золы углей Азейского месторождения обогащены некоторыми редкими элементами [7–14]. Кроме того, в углях месторождения выявлено наличие вулканогенного пирокластического

материала (тонштейнов) [15, 16], в ряде случаев являющегося источником ценных элементов в контактирующих с ним углях [17–25]. Таким образом, практический интерес представляет определение геохимической специализации углей Азейского месторождения, выделение в пределах месторождения металлоносных углей и разработка критериев их выявления. Выяснение форм нахождения ценных элементов в углях, золах углей и породных прослоях с подробной характеристикой минеральных разновидностей позволит в дальнейшем разработать качественные методики по извлечению элементов.

### Характеристика объекта исследований

Азейское месторождение располагается на северо-западе Иркутского угольного бассейна [25]. Месторождение приурочено к эрозионно-тектонической депрессии в палеозойских отложениях чехла Сибирской платформы. Возраст углей юрский. В черемховской свите выделяется два выдержанных пласта (II и I). Основной – пласт II, запасы угля которого составляют 77,5 % запасов всего месторождения. Этот пласт распространён повсеместно. Его мощность составляет в среднем ~6 м. Пласт I имеет среднюю мощность ~3 м.



Угли месторождения гумусовые, по степени метаморфизма зрелые бурые, марки ЗБ. Средняя зольность ~13 %. Угли относятся к малосернистым, содержание серы составляет ~0,5 %.

По состоянию на 01.01.2010 г. запасы балансовые составляли (в млн т): по Азейскому разрезу – 109. В 2013 г. добыча угля составила 1,55 млн т.

#### Методика исследования

Угли Азейского месторождения опробовались бороздовым методом, вкрест простирания угольных пластов в направлении от кровли к почве. Интервал отбора проб составлял от 0,5 до 2 м. На участках, вызывающих интерес, особенно в контактовых зонах, интервал уменьшался вплоть до 2 см. Вес исходной геохимической пробы составлял 0,5–1,5 кг. Всего было пройдено четыре сечения. Расстояние между сечениями варьирует от 580 до 800 м (рис. 1). Из каждой пробы отбирался образец для дальнейшего электронно-микроскопического исследования. Озоление проб с определением зольности проводилось при  $800 \pm 15$  °С в соответствии с ГОСТ 11022–95 [26] в научно-исследовательской лаборатории по комплексному использованию горючих ископаемых НИ ТПУ (исполнитель С.Г. Маслов). Четыре пробы угля подвергались последовательной экстракции битумов и гуминовых кислот (исполнитель С.Г. Маслов) с последующим масс-спектрометрическим анализом (ООО «Химико-аналитический центр "Плазма"», аналитик Н.В. Федюнина). Извлечение гуминовых кислот из бурых углей выполнялось с применением 1 % раствора NaOH в соответствии с ГОСТ 9517–94, а экстракция битумов проводилась с помощью толуола – по ГОСТ 10969–91 [27, 28].

Изучение микроминеральных форм элементов в углях и золах углей производилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400N в МИНОЦ «Урановая геология» при кафедре геоэкологии и геохимии ТПУ. Состав включений определялся с помощью энерго-дисперсионного спектрометра Bruker XFlash 4010/5010 для проведения рентгеноспектрального анализа. Исследование проб проводилось в режиме низкого вакуума с детектором обратно-рассеянных электронов. Отбор проб для изготовления препаратов и последующего СЭМ исследования проводился на основании результатов нейтронно-активационного анализа. Главным критерием отбора угольных проб и проб золы угля было аномальное содержание редких элементов. Всего было изучено 120 образцов угля, золы угля, угольных фракций и неугольных прослоев. Подготавливались и изучались следующие разновидности препаратов: угольный образец, залитый эпоксидной смолой (шашка), напылённый углеродом; зола, сцементированная эпоксидной смолой, напылённая углеродом; угольная пыль, нанесённая на углеродный скотч и обработанная сжатым газом, напылённая углеродом; зола угля, нанесённая на углеродный скотч, обработанная сжатым газом, напылённая углеродом; свежие сколы угля, обработанные сжатым газом.

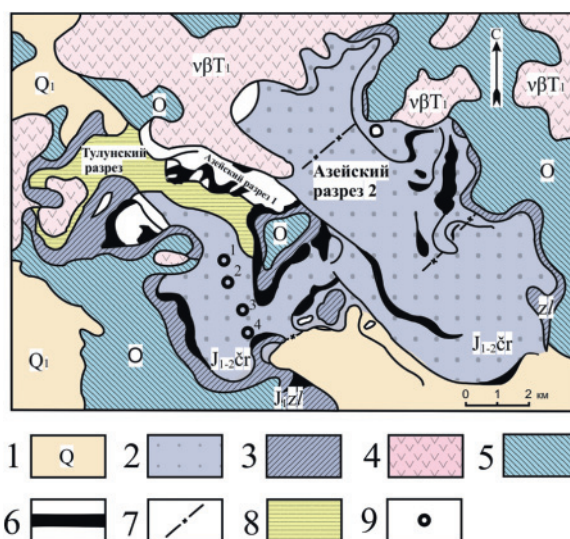


Рис. 1. Схема отбора проб на территории Азейского месторождения: 1 – четвертичные отложения; 2 – черемховская свита; 3 – заларинская свита; 4 – трапы; 5 – ордовикские отложения; 6 – выходы угольных пластов; 7 – границы областей; 8 – отработанные участки; 9 – сечение опробования

Fig. 1. Scheme of sampling on the Azeyskoe deposit territory: 1 are the quaternary sediments; 2 is the cherekhovo suite; 3 is the zalarinskaya suite; 4 are the traps; 5 are the ordovician sediments; 6 are the output of coal layers; 7 are the boundaries of the regions; 8 are the waste sites; 9 is the cross-section of sampling

Изучение минерального состава золы угля и неугольных прослоев методом рентгеноструктурного анализа выполнено в МИНОЦ «Урановая геология» при кафедре геоэкологии и геохимии Национального исследовательского Томского политехнического университета на дифрактометре фирмы Bruker «D2 Phaser». Неугольные прослои параллельно изучались в лаборатории седиментологии ОАО Томск НИПИ «Нефть» (аналитик к.г.-м.н. М.В. Шалдыбин).

#### Геохимические особенности Азейского месторождения

Проведенные ранее исследования [25] показали довольно высокие концентрации отдельных элементов-примесей в золе углей Азейского месторождения. Так, содержания В, Мо, Zr, Nb, Y и La в золе превышают среднее содержание в золе углей мира от 2 до 8 раз.

Наши исследования показали, что угли месторождения характеризуются повышенными содержаниями группы литофильных редких элементов (Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu, Th, Hf, Ta) относительно среднего содержания в бурых углях мира [29] (рис. 2).

В углях месторождения наблюдаются аномальные содержания редкоземельных элементов сопоставимые с минимальными содержаниями, определяющими возможную промышленную значимость [10]. Анализ средних содержаний элементов-примесей в золе угля показал, что концентра-

ции Sc и Yb превышают минимальные промышленно-значимые концентрации более чем в 2 раза (табл. 1). По аномальным значениям коэффициенты концентрации (Кк) достигают 15,8 раз (по иттербию).

В настоящее время запасы углей Азейского месторождения составляют ~100 млн т, следовательно, при средней зольности углей месторождения ~13 % в золе углей прогнозные ресурсы скандия составляют 1911 т. Ресурсы иттербия в золе угля – 444,6 т.

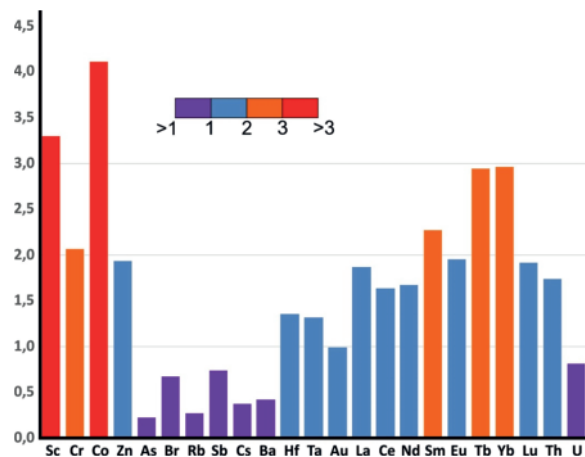


Рис. 2. Кларк концентрации элементов-примесей в углях Азейского месторождения нормированный по кларку для бурых углей [29]

Fig. 2. Clark of impurity elements concentration in the coals of the Azeyskoye deposit, normalized by clark for brown coals [29]

Оценка латеральной изменчивости концентраций элементов позволяет выявить влияние пород области сноса, субсинхронного вулканизма либо гипергенного окисления на отдельные участки месторождения.

Латеральная изменчивость содержания элементов-примесей в пределах Азейского разреза оценивалась по пласту II, который доступен для пробоотбора на многих участках на протяжении более 4 км. Средние содержания элементов-примесей в углях в четырех вертикальных сечениях приводятся в табл. 2.

Выделено три группы латерального распределения элементов в направлении с юга на север.

Первая группа характеризуется (преимущественно) постепенным повышением концентраций элементов в направлении от север-северо-запада (ССЗ) к юг-юго-востоку (ЮЮВ) (рис. 3, А). В эту группу входят тяжелые редкоземельные элементы (Lu, Yb), а также Sb, Co и U.

Вторая группа элементов демонстрирует постепенное увеличение концентраций от ЮЮВ к ССЗ (рис. 3, Б). В эту группу входят Ba, Rb, Sr, Cs, а также As и Zn.

Третья группа объединяет в себе легкие (La, Ce, Nd) и средние (Eu, Sm) лантаноиды, а также Th, Ta, Hf, Cr и Sc (рис. 3, В). Для этой группы наблю-

дается комплексный характер обогащения, обусловленный влиянием разных источников.

Таблица 1. Среднее содержание элементов в углях и золах углей в сравнении с кларком, а также оценка возможной промышленной значимости, г/т

Table 1. Average content of elements in coals and coal ashes in comparison with clark, as well as assessment of possible industrial significance, ppm

Элемент Element	Среднее Average		Макс. знач. в золе угля Max value in coal ash	Кларк <sup>1</sup> Clark		Мин. возможно промышленно значимое <sup>2</sup> Min possible industrial value	
	Уголь Coal	Зола угля Coal ash		Уголь Coal	Зола угля Coal ash	Уголь Coal	Зола угля Coal ash
<b>Sc</b>	<b>13,5</b>	<b>147</b>	<b>489</b>	<b>4,1</b>	<b>23</b>	<b>10</b>	<b>50</b>
Cr	31	280	1937	15	82	–	7000
<b>Co</b>	<b>17,3</b>	<b>208</b>	<b>703</b>	<b>4,2</b>	<b>26</b>	<b>20</b>	<b>100</b>
Zn	34,8	268	1344	18	110	400	2000
As	1,8	23,1	147	7,6	48	–	–
Br	3,0	<0,03	<0,03	4,4	32	–	–
Rb	2,8	22,9	150	10	48	–	175
Sr	3,18	269	1043	120	7400	400	2000
Ag	<0,5	0,1	3,1	0,09	0,59	1	5
Sb	0,63	8,9	63,6	0,84	5,0	30	150
Cs	0,37	3	17,5	0,98	5,2	–	150
Ba	1,6	590	9296	1,2	900	5	–
Hf	0,34	15,5	<b>164</b>	0,26	7,5	–	25
Ta	0,34	3,3	<b>27,9</b>	0,26	1,4	–	5,0
Au	0,003	0,04	<b>0,15</b>	0,003	0,020	0,02	0,1
La	18,7	180	<b>752</b>	10	61	150	750
Ce	36,1	286	1162	22	120	–	–
Nd	18,5	166	625	11	58	–	–
Sm	4,3	36,2	98	1,9	11	–	–
Eu	0,98	10,8	32,3	0,5	2,3	–	–
Tb	0,94	10,8	31,4	0,32	2,0	–	–
<b>Yb</b>	<b>3,0</b>	<b>34,2</b>	<b>119</b>	<b>1</b>	<b>5,5</b>	<b>1,5</b>	<b>7,5</b>
Lu	0,36	4,7	14,2	0,19	1,10	–	–
Th	5,8	55,6	360	3,3	19	–	–
U	2,4	25,6	<b>134</b>	2,9	16	–	–

Примечание: жирным шрифтом выделены содержания, превышающие минимальную возможно промышленно значимую величину; 1 – кларк для бурых углей [29]; 2 – минимальные содержания малых элементов, определяющие возможную промышленную значимость товарных энергетических углей и продуктов обогащения как источников рудного сырья [4]; «–» – данные отсутствуют.

Note: contents exceeding the minimum possible industrial value are in bold; 1 – clark for brown coals [29]; 2 – minimum content of trace elements defining possible industrial importance of commodity power coals and products of enrichment as sources of ore raw materials [4]; «–» – no data.

#### Факторы, влияющие на накопление аномальных концентраций в углях

Анализ распределения элементов-примесей в разрезе пласта показал, что в накоплении их ано-

мальных концентраций немалую роль играет состав пород области сноса. Так, скандием обогащены угли на интервалах более 1,5 м, на участках угольных пластов, удаленных от контакта с породными прослоями и вмещающими породами (рис. 4). Как следует из этого разреза, зола угля аномально обогащена скандием по всему сечению пласта. Концентрация скандия в золах этих углей превышает кларк для золы бурых углей мира в ~6,5 раз. Такой характер обогащения указывает на то, что аккумуляция скандия происходила еще в период торфонакопления за счет терригенного или аквагенного привноса. Схожее обогащение больших интервалов угля наблюдается у REE, Hf, Zn и Co.

Возможными источниками сноса материала могли быть гранитоиды рифея и карелия Протеросаяна, а также коры выветривания, развитые по ним. Согласно [30], эти коры выветривания могли бы быть источником накопления RЗЭ, Y, U, Th, Ta и Sn в углях.

Трапы триасового возраста, состоящие из долеритов и габбро-долеритов, и развитые по ним коры выветривания располагаются как на территории Ангаро-Ленского плато, так и вблизи Азейского месторождения. Они могли быть наиболее вероятным основным источником скандия в углях месторождения.

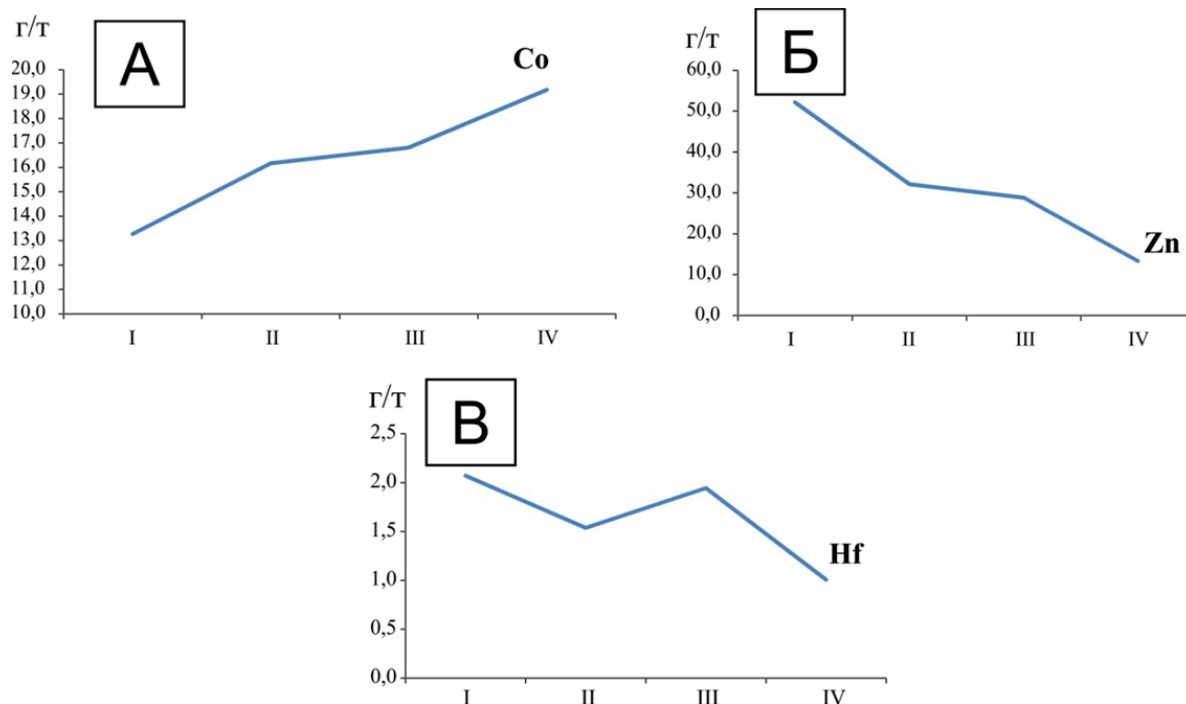
**Продукты субсинхронного вулканизма.** В углях Азейского месторождения выявлено наличие измененной вулканогенной пирокластике – тонштейнов [16]. Установлено, что исходным веществом были туфы риолитового состава [24]. Тон-

штейны месторождения обогащены рядом элементов (REE, Y, Zr, Hf, U, Th, Ta, Sn, Ga, Cu, Pb, Sc, Hg, Sb, and Te) относительно других пород черемховской свиты.

**Таблица 2.** Среднее содержание элементов-примесей в сечениях пласта II Азейского месторождения (уголь), г/т

**Table 2.** Average content of impurity elements in the cross-sections of the seam II Azeyskoe deposit (coal), ppm

Элемент Element	Сечение/Cross section			
	I	II	III	IV
Sc	11	8,19	19,9	13,2
Cr	30	23,8	36,2	16,8
Co	13,3	16,2	16,8	19,2
Zn	52,2	32,2	28,8	13,3
As	3,3	3,4	1,5	<1
Br	2,5	4,6	2,1	3,8
Rb	4,6	3,2	0,62	<0,6
Sb	0,52	0,43	0,49	1,7
Hf	2,1	1,5	1,9	1,0
Ta	0,51	0,21	0,39	0,29
La	23,4	16,5	23,3	11,4
Ce	46,6	34,1	42,6	23
Nd	20,2	15,8	24,7	11,9
Eu	1,01	0,84	1,33	0,65
Sm	5,0	4,0	5,1	3,9
Tb	0,94	0,77	1,15	1,05
Yb	2,8	2,2	3,4	4,4
Lu	0,15	0,22	0,33	0,93
U	3,4	1,8	2,4	3,0
Th	9,6	5,1	6,6	3,1



**Рис. 3.** Изменение содержаний Co, Zn и Hf с север-северо-запада на юг-юго-восток: А) Co (группа 1); Б) Zn (группа 2); В) Hf (группа 3); Примечание: I, II, III, IV – номера точек отбора проб (сечений пласта)

**Fig. 3.** Variability of Co, Zn and Hf concentrations from north-north-west to south-south-east: A) Co (group 1); Б) Zn (group 2); В) Hf (group 3); Note: I, II, III, IV are the number of sampling spots (seam sections)

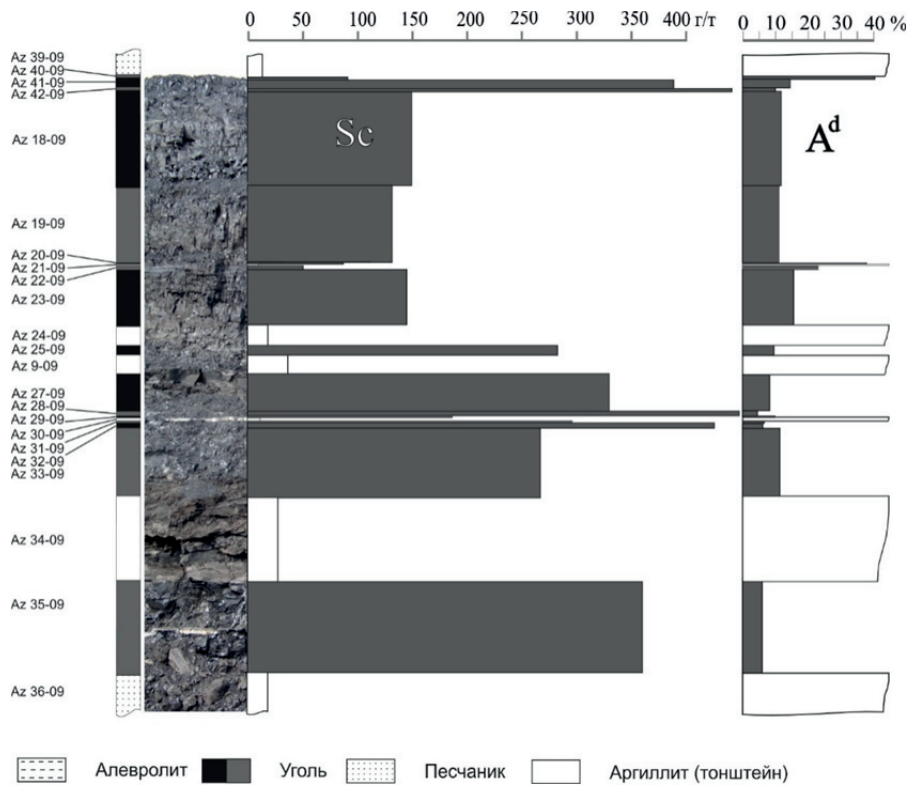


Рис. 4. Распределение скандия в разрезе угольного пласта (зола угля)

Fig. 4. Scandium distribution in cross-section of a coal seam (coal ash)

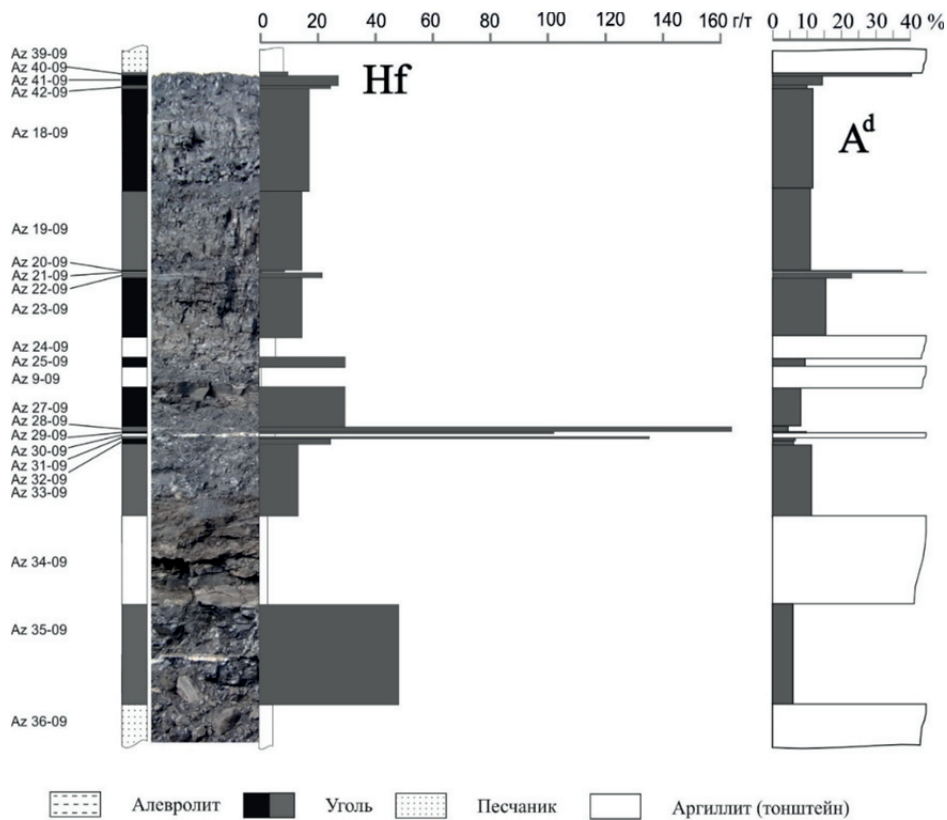


Рис. 5. Распределение гафния в разрезе пласта (зола угля)

Fig. 5. Hafnium distribution in cross-section of a coal seam (coal ash)



Эти прослои играют важную роль в накоплении аномальных концентраций редких элементов-примесей в углях (REE, Zr, Hf, Au, Sc и Ta). Примером такого обогащения является распределение гафния в разрезе пласта (рис. 5). Концентрация гафния в зонах, прилегающих к тонштейнам, превышает кларк для золы бурых углей в ~21 раз [29].

На то, что именно тонштейны являются источником REE, Zr, Hf, Au, Sc и Ta в углях, указывают следующие факты:

1. Элементы, которыми обогащены контакты с тонштейнами содержатся и в самом тонштейне в высоких концентрациях.
2. Другие зоны, такие как припочвенный и прикровельный уголь, либо уголь, не контактирующий с породными прослоями, обогащаются этим набором элементов в значительно меньшей степени, либо вовсе не обогащаются.
3. Зоны на контакте с тонштейном характеризуются особой минерализацией, не типичной для остальных углей месторождения (бадделит, монацит), что говорит об особых условиях формирования этой минерализации на контакте с тонштейном.

В отложениях юрского возраста установлены вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы – туфы и туффиты кислого состава, туфопесчаники и туфалевролиты [15]. Пирокластические породы в виде линз, прослоев и маломощных горизонтов установлены в низах черемховской свиты. Суммарная мощность прослоев не превышает 3–5 м. Обилие кислой пирокластике в юрских отложениях позволяет предполагать наряду с тонштейнами наличие рассеянной пирокластике в качестве источника ряда редких элементов-примесей в углях.

**Гипергенные процессы окисления.** В верхней части пласта II, на контакте с кровлей, наблюдается гипергенное окисление углей. Окисленный

уголь существенно обогащен рядом элементов (REE, Sc, Cr, Co, Au) в сравнении с соседним не окисленным углем (рис. 6). При этом зольность этого угля составляет всего 9,9 %. По всей видимости, имело место инфильтрационное обогащение углей за счет водных растворов. На возможное участие сульфатных кислых вод указывает то, что при средней сернистости первичных углей ~0,5 % в изометных углях наблюдается большое количество сульфидов железа, а также идет значительное обогащение легкими редкоземельными элементами (до 2,5 кг/т в золе) (рис. 7). Известно, что легкие редкоземельные элементы становятся подвижными в кислых водах, а сера в форме  $SO_4^{2-}$  в растворах понижает pH. Таким образом, можно предположить обогащение гипергенно-окисленного угля группой редких элементов за счет влияния сернисто-кислых вод.

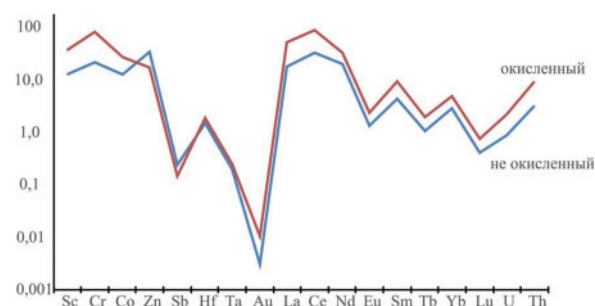


Рис. 6. Сопоставление средних содержаний элементов в окисленном угле с соседним неокисленным углем, г/т

Fig. 6. Comparison of average content of elements in oxidized coal with neighboring non-oxidized coal, ppm

#### Формы нахождения ценных элементов в углях

Для оценки роли органического и минерального вещества в накоплении элементов-примесей бы-

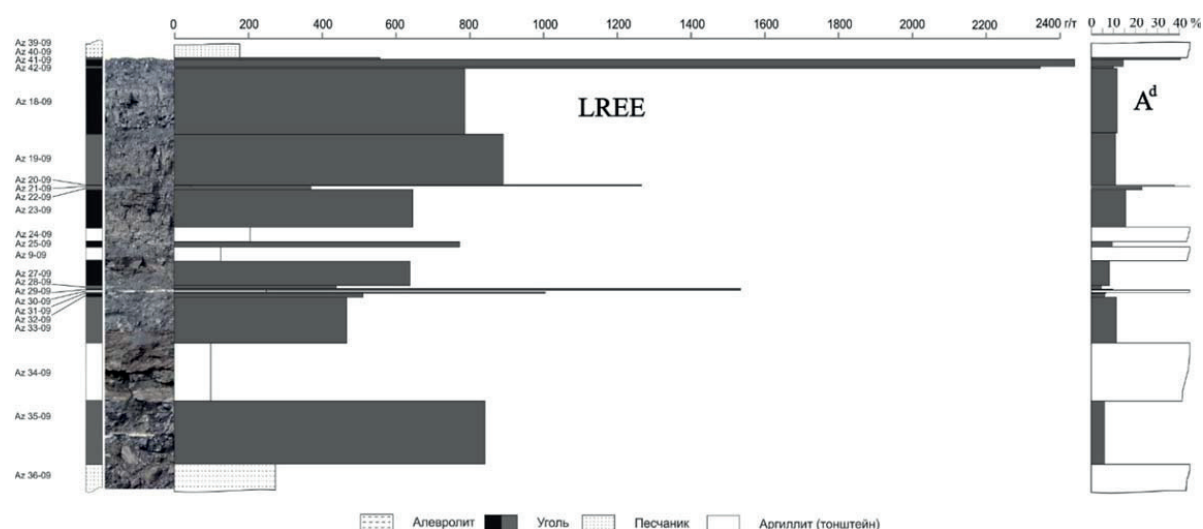


Рис. 7. Распределение суммы легких редкоземельных элементов (LREE) в разрезе угольного пласта

Fig. 7. Distribution of the sum of light rare earth elements (LREE) in the cross-section of a coal seam

ла произведена последовательная экстракция битумов и гуминовых кислот из четырех проб угля, характеризующихся повышенными содержаниями редких элементов. Считается, что элементы, связанные с гуминовыми кислотами, имеют органическую форму, а элементы, выходящие в остаточную фракцию угля, имеют преимущественно минеральную форму. Для анализа были отобраны две пробы угля из зон на контакте с тонштейном, одна проба угля, находящегося на удалении от породных прослоев, и проба окисленного угля.

Результаты экстракции получились следующие: выход гуминовых кислот составляет от 40,1 до 46,6 %. Выход битумов не превышает 1 %.

В общем случае отмечено, что с органическим веществом угля (битумы, гуминовые и фульвокислоты) связано от 30 до 90 % ценных элементов-примесей. При этом в угле, не контактирующем с породными прослоями, редкоземельные элементы, скандий и гафний накапливаются, преимущественно, в минеральной фазе, а ниобий, серебро и уран – преимущественно в органическом веществе (рис. 8). В углях, находящихся на контакте с тонштейном, наблюдается схожая картина распределения элементов по фракциям, однако минеральная доля всех элементов возрастает (рис. 9). Исключениями являются золото и свинец.

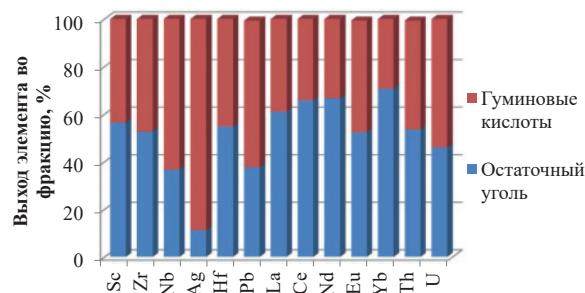


Рис. 8. Выход элементов во фракции группового состава бурого угля, не контактирующего с породными прослоями

Fig. 8. Output of the elements in the group composition fraction of brown coal, not in contact with the rock layers

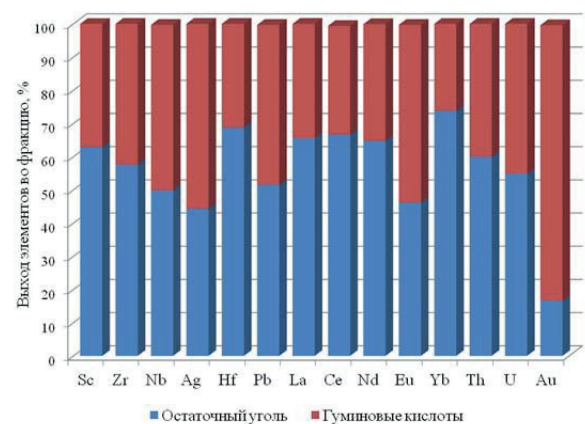


Рис. 9. Выход элементов во фракции группового состава бурого угля, контактирующего с тонштейном (слева – перекрывающий уголь; справа – подстилающий уголь)

Fig. 9. Output of the elements in the group composition fraction of brown coal in contact with the tonstein (left – overlying coal; right – underlying coal)

**Благородные металлы.** Методом сканирующей электронной микроскопии золото и серебро были обнаружены в различных минеральных формах: Au, Au (Cu), Au (Ni), Au-S, Au-Cu-Ag, Ag, Ag-S, Ag-Cu-S. Форма частиц чашуйчатая, размеры достигают 5 мкм (рис. 10). Выявлены эти частицы преимущественно в углях на контакте с тонштейнами и в гипергенно окисленном угле.

**Скандий.** Единственная частица Sc-содержащего минерала выявлена в угле, перекрывающем тонштейн. Состав частицы: Si-Al-Na-Ca-Zr-Sc-Ti-V-Fe-O (~2 % Sc), размер ~4 мкм.

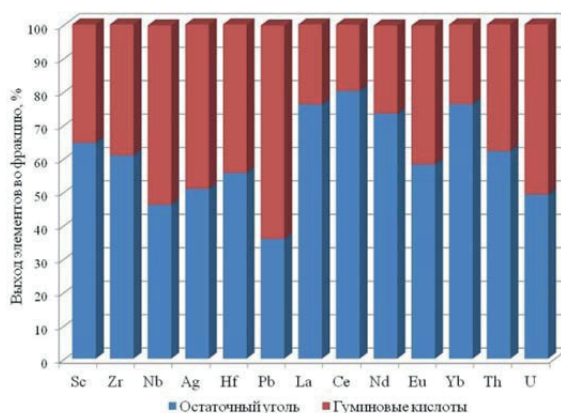
Отсутствие минеральных форм скандия при высоких концентрациях элемента в углях может указывать на его сложную металлоорганическую форму (комплексные гуматы). Таким образом объясняется высокий выход элемента во фракцию остаточного угля (56–65 %), так как комплексные гуматы не растворимы в NaOH.

Минеральные формы циркония и гафния представлены цирконом, бадделейтом, сложными многокомпонентными алюмосиликатами (Si-Al-Na-Zr-S-Ca-Sc-Ti-V-Fe-O, Si-Fe-Ti-Zr-V-Ni-Al-O). Примесь циркония выявлена во всех урановых минералах.

Цирконы выявлены во всех изученных углях, а также в тонштейне. Находки в углях – единичные, в тонштейне цирконы находятся часто. В гипергенно-окисленных углях цирконы также встречаются часто. Кристаллы циркона короткопризматические, содержат примесь гафния до 2 %.

Бадделейтами оказались в значительной степени обогащены угли на контакте с тонштейнами и гипергенно окисленные угли. В бадделейтах содержится примесь гафния до 3 %. Многочисленные находки бадделейтов частично объясняют гафниевые аномалии на контакте с тонштейном и в зоне окисления. Форма кристаллов длиннопризматическая, шестоватая, реже призматическая и волокнистая. Встречаются полые зерна.

Минеральные формы редкоземельных элементов представлены фосфатами (монацит, чера-



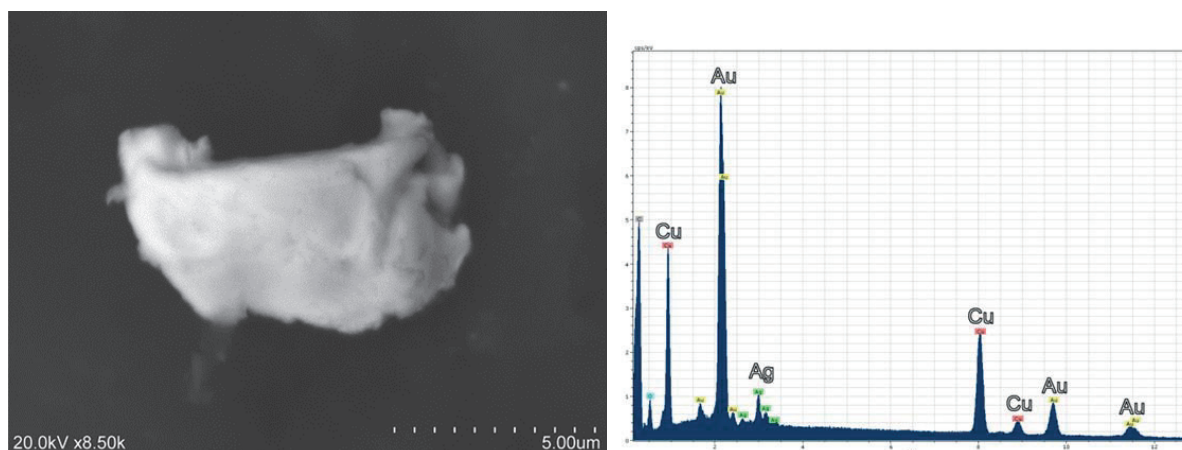


Рис. 10. Частица Au-Cu-Ag состава в угле Азейского месторождения

Fig. 10. Particle of Au-Cu-Ag composition in coal of Azeyskoe deposit

лит?), фтор-карбонатами (бастнезит?), Al-Si-Fe-Ca-Ce-La-O, соединениями церия и железа (Ce-Fe-Cl-O, Ce-Fe-O), и оксидами (карбонатами?) Се.

Редкоземельные минералы фторкарбонатного состава, диагностированные как бастнезит и паризит, являются самой часто встречаемой формой лёгких лантаноидов в бурых углях Азейского месторождения. Наличие фтор-карбонатов является специфической чертой углей Азейского месторождения, поскольку в углях других бассейнов эти минералы обнаружены не были. Глобулярные включения фтор-карбонатов выявлены во всех изученных образцах. Размер частиц составляет от 1 до 9 мкм. Все частицы имеют извилистую, петельчатую поверхность. Во всех минералах присутствует примеси Fe до 20 %. Не исключено участие микро-организмов в образовании таких выделений.

Фосфатами редких земель значительно обогащены угли на контакте с тонштейнами, а также гипергенно окисленные угли. Размеры частиц могут достигать первых микрон, но в основном размер не превышает 1 мкм. В золе угля была выяв-

лена частица La-монацита размером 5 мкм. Примесь тория от 1 до 5,8 % диагностируется во всех фосфатах.

Зола угля состоит главным образом из пленковидных образований алюмосиликатного состава. В этих алюмосиликатных образованиях были выявлены пленковидные агрегаты, а также скопления наночастиц оксида Се размером менее 50 нм (рис. 11, Б). Алюмосиликатные пленки являются продуктом разрушения органического вещества угля при озолении. Таким образом, оксиды церия в алюмосиликатных пленках могут быть примером перехода органической формы церия в минеральную при озолении угля. В алюмосиликатных пленках встречаются и корковидные, пленковидные включения фосфатов редких земель (рис. 11, А).

#### Самородные формы элементов и интерметаллические соединения

Угли Азейского месторождения обогащены большой группой самородных и интерметаллических форм элементов-халькофилов, а также неко-

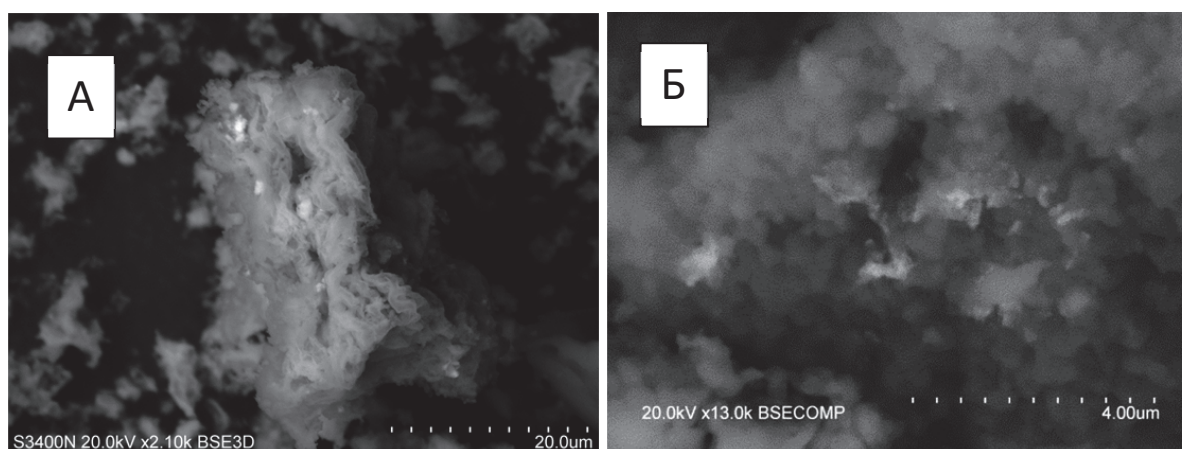


Рис. 11. Снимок в обратно-рассеянных электронах: А) корковидные и пленковидные агрегаты (светлые) фосфатов редких земель в золе угля; Б) наночастицы и наноагрегаты оксида Се (светлые) в золе остаточного угля

Fig. 11. Back-scattered electrons image: A) crustate and filmlike aggregates (bright) of rare earths phosphates in coal ashes; B) nanoparticles and nanoaggregates of Ce oxide (bright) in residual coal ash



торых сидерофилов и литофилов. Среди них такие соединения, как: Cu, Cu-Zn, Cu-Ni-Zn, Cu-Ni, Ni, Cu-Sn-Co, (Cu, Sn, Zn)-Fe, Cu-Sn, Zn, (Ni, Cu)-Sn-(Zn), (Ni, Zn)-Sn, W, W-Co, Fe, Si т. д.

В тонштейных были выявлены схожие включения, а также: Cu-Sn (Co), Cu-Sn-Co, (Cu, Sn, Zn)-Fe.

Для образования таких форм необходимы сильные восстановительные условия, но в таком случае наиболее вероятно образование сульфидов. В углях Азейского месторождения сульфиды представлены только редкими находками дисульфидов железа (марказитом/пиритом?) и других сульфидов.

Серосодержащие минералы в углях и золах углей Азейского месторождения представлены главным образом редкими находками сульфатов стронция и бария, а также пиритом.

Для выявления всех возможных форм серы были проанализированы битумы, гуминовые кислоты и остаточные фракции проб угля, подвергнутого селективному извлечению органических веществ. В золе битумов окисленного угля выявлены пленковидные, натечные образования гипса. Это говорит в пользу того, что в битумах сера находилась в органической форме, при озолении образовав сульфаты. Обилие сульфатов кальция демонстрируется картами распределений серы и кальция (рис. 12). Помимо сульфатов кальция обнаружены пленковидные образования Al-Ca-S-O состава. Порядка 70 % всей золы битумов слагают сульфаты и алюмосульфаты Ca. Сера в золе битумов также присутствует в рассеянной форме, в каждой минеральной фазе фиксируется 0,4–0,9 % примесь серы. Загрязнение серой в процессе вытяжки битумов исключено, поскольку единственным применяемым реагентом был бензол (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

Состав гуминовых кислот угля, не находящегося на контакте с прослоями, приведен в табл. 3. По результатам пяти измерений в разных точках установлено, что гуминовых кислотах содержится ~0,33 % серы. В гуминовых кислотах угля, контактирующего с тонштейнами, доля серы несколько возрастает – ~0,39 %. Состав гуминовых кислот окисленного угля не определялся, однако в золе

гуминовых кислот в отдельных участках матрицы детектируется примесь серы ~2 %, но не повсеместно.

**Таблица 3.** Состав гуминовых кислот в углях Азейского месторождения, %

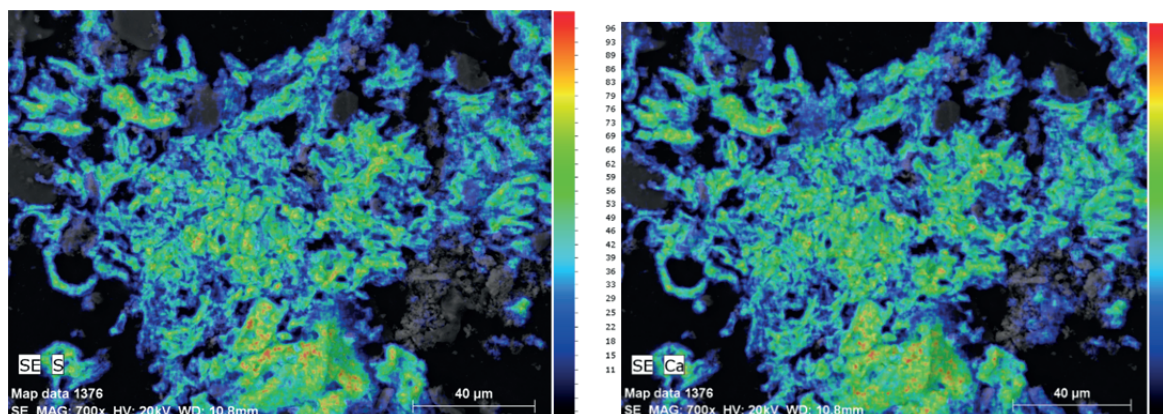
**Table 3.** Humic acid composition in Azeyskoe deposit coals, %

Описание проб Description of sample	№ пробы Sample №	C	O	P	S
Аз 19–09. Гуминовые кислоты в угле вне зоны влияния вулканогенной пирокластики Аз 19–09 Humic acids in coal out of influence zone of volcanogenic pyroclastics	1	75,0	24,6	0,06	0,34
	2	71,1	28,6	0,01	0,26
	3	73,4	26,1	0,08	0,40
	4	74,2	25,4	0,08	0,30
	5	73,8	25,8	0,08	0,33
Аз 31–09. Гуминовые кислоты в угле вблизи тонштейна Аз 31–09 Humic acids in coal near tonstein	1	76,5	23,0	0,08	0,41
	2	76,8	22,7	0,12	0,37
	3	76,5	23,0	0,12	0,36
	4	76,1	23,4	0,12	0,41
	5	77,6	21,9	0,11	0,40

В остаточной фракции окисленного угля сера обнаружена в составе пиритов. Пириты в остаточном угле встречаются довольно часто. Примесь серы 0,3–0,7 % фиксируется как в органической матрице, так и в минералах. В золе остаточного угля (окисленного) в матрице детектируется примесь серы от 1,4 до 5,3 %. Определенная доля серы, вероятно, может быть продуктом разрушения сульфидов при озолении.

Окисленный уголь является нетипичным для Азейского месторождения. Исходя из обилия минеральных находок сульфидов железа, очевидно, что содержание серы в нём значительно выше, чем 0,5 %.

Одной из причин отсутствия сульфидов в углях Азейского месторождения может быть бактериальная активность. Кроме того, источником самородных и интерметаллических соединений может быть рассеянная пирокластика, поскольку в тонштейнах были найдены те же образования, что и в самом угле. Обращает на себя внимание то, что



**Рис. 12.** Карта распределения серы и кальция в золе битумов, извлеченных из угля

**Fig. 12.** Map of sulfur and calcium distribution in ash of bitumen extracted from coal



участки непосредственно на контакте с тонштейнами характеризуются повышенным количеством находок самородных форм и интерметаллических соединений.

#### Заключение

Угли Азейского месторождения являются перспективным объектом для комплексной переработки. Высокие концентрации Sc и редкоземельных элементов в золе угля позволяют рассматривать её в качестве руды данных попутных компонентов. Среднее содержание скандия в золе угля месторождения составляет 147 г/т, что сопоставимо с его содержанием в рудах собственных месторождения скандия. Прогнозные ресурсы скандия в золе угля составляют 1911 т, а ресурсы иттербия – 444,6 т. Попутно со скандием и РЗЭ отмечены локальные аномально высокие содержания Zr, Hf, Ta и Au.

Определяющую роль в накоплении элементов-примесей в углях Азейского месторождения играет состав пород области питания бассейна угленосности (петрофонд), наличие продуктов субсинхронного вулканизма, а также процессы гипергенного окисления угля. В связи с этим аномальные содержания элементов-примесей в углях приурочены к контактам с вмещающими порода-

ми и породными прослоями (тонштейнами), а также к зонам гипергенного окисления. Так, угли на контакте с тонштейнами обогащены REE, Zr, Hf, Sc и Th, природно-окисленные угли – REE, Sc, Cr, Co, Au, а угли из припочвенных зон угольного пласта обогащены HREE, Sc, Co, Sb, Ta, Hf, Ba.

Формы нахождения ценных элементов в углях разнообразны. Большая часть элементов-примесей связана с минеральными фазами, менее значима роль органических форм. Обогащенность углей большим спектром элементов-примесей выразилась в многообразии микроминеральных форм, в том числе специфических (бастнезит, пангит, бадделеит и т. д.). При этом отдельные микроминеральные фазы тяготеют к контактам с тонштейнами и зонам гипергенного окисления.

Наряду с кислородсодержащими микроминералами в малосернистых углях Азейского месторождения содержится большое количество самородных форм элементов, а также интерметаллических соединений. Эти находки обуславливаются сильными восстановительными обстановками при низкой активности серы в период образования данных минеральных фаз.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-17-00004).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elemental and mineralogical anomalies in the coal-hosted Ge ore deposit of Lincang, Yunnan, southwestern China: Key role of  $N_2$ - $CO_2$ -mixed hydrothermal solutions / Sh. Dai, P. Wang, C.R. Ward, Y. Tang, X. Song, J. Jiang, J.C. Hower, T. Li, V.V. Seredin, N.J. Wagner, Y. Jiang, X. Wang, J. Liu // *International Journal of Coal Geology*. – 2015. – V. 152. – P. 19–46.
2. Mineral composition and geochemical characteristics of the Li-Ga-rich coals in the Buertaohai-Tianjiashipan mining district, Jungar Coalfield, Inner Mongolia / J. Li, X. Zhuang, W. Yuan, B. Liu, X. Querol, O. Font, N. Moreno, J. Li, T. Gang, G. Liang // *International Journal of Coal Geology*. – 2016. – V. 167. – P. 157–175.
3. Enrichment of U-Re-V-Cr-Se and rare earth elements in the Late Permian coals of the Moxinpo Coalfield, Chongqing, China: Genetic implications from geochemical and mineralogical data / Sh. Dai, P. Xie, S. Jia, C.R. Ward, H.C. Hower, X. Yan, D. French // *Ore Geology Reviews*. – 2017. – V. 80. – P. 1–17.
4. Enrichment of germanium and associated arsenic and tungsten in coal and roll-front uranium deposits / B. Etschmann, W. Liu, K. Li, Sh. Dai, F. Reith, D. Falconer, G. Kerr, D. Paterson, D. Howard, P. Kappen, J. Wykes, J. Brugger // *Chemical Geology*. – 2017. – V. 463. – P. 29–49.
5. Dai Sh., Finkelman R.B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects // *International Journal of Coal Geology*. – 2018. – V. 186. – P. 155–164.
6. Folgueras M.B., Alonso M., Fernández F.J. Coal and sewage sludge ashes as sources of rare earth elements // *Fuel*. – 2017. – V. 192. – P. 128–139.
7. Угли Иркутского бассейна: состав и свойства / В.Н. Крюкова, Т.Н. Комарова, В.П. Латышев, Н.А. Попова. – Иркутск, Изд-во Иркутского университета, 1988. – 256 с.
8. Стронций в бурых углях Ирша-Бородинского и Березовского месторождений Канско-Ачинского бассейна, Хандинского и Азейского месторождений Иркутского бассейна / В.Н. Крюкова, Т.Г. Парамонова, Н.Г. Вязова, В.П. Латышев // *Химия твердого топлива*. – 2000. – № 4. – С. 80–84.
9. Крюкова В.Н., Вязова Н.Г., Латышев В.П. Распределение скандия в веществе углей Восточной Сибири // *Химия твердого топлива*. – 2001. – № 3. – С. 73–76.
10. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: справочник / под ред. В.Ф. Черновского, В.М. Рогового, В.Р. Клепа. – М.: Недра, 1996. – 238 с.
11. Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. – Томск: ИД «Д-Принт», 2007. – 468 с.
12. Арбузов С.И. Природа аномальных концентраций скандия в углях // *Известия ТПУ*. – 2013. – Т. 323. – № 1. – С. 56–64.
13. Арбузов С.И., Волостнов А.В., Ильенок С.С. Скандий в углях Сибири // Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В.А., Усова М.А., Урванцева Н.Н. до наших дней: материалы Всероссийского форума с международным участием, посвященного 150-летию академика Обручева В.А., 130-летию академика Усова М.А. и 120-летию профессора Урванцева. – Томск, 24–27 сентября 2013. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – С. 117–121.
14. Scandium (Sc) geochemistry of coals (Siberia, Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan, and Iran) / S.I. Arbutov, A.V. Volostnov, A.M. Mezhibor, V.I. Rybalko, S.S. Penok // *International Journal of Coal Geology*. – 2014. – V. 125. – P. 22–35.
15. Мешалкин С.М., Кизияров Г.П., Лосева Л.П. Вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы Прииркутской впадины // *Геология и геофизика*. – Новосибирск: ВИНТИ, 1982. – С. 2–15.
16. Адмакин Л.А., Портнов А.Г. Тонштейны Иркутского бассейна // *Литология и полезные ископаемые*. – 1987. – № 3. – С. 88–98.
17. Zielinski R.A. Element mobility during alteration of silicic ash to kaolinite—a study of tonstein // *Sedimentology*. – 1985. – V. 32. – P. 567–579.
18. Crowley S.S., Stanton R.W., Ryer T.A. The effects of volcanic ash on the maceral and chemical composition of the C coal bed, Emery Coal Field, Utah // *Organic Geochemistry*. – 1989. – V. 14. – P. 315–331.
19. Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky //

- International Journal of Coal Geology. – 1999. – V. 39. – P. 141–153.
20. Geochemical and mineralogical anomalies of the late Permian coal in the Zhijin coalfield of southwest China and their volcanic origin / Sh. Dai, D. Ren, X. Hou, L. Shao // International Journal of Coal Geology. – 2003. – V. 55. – P. 117–138.
21. Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China / Sh. Dai, L. Zhao, S. Peng, C.-L. Chou, X. Wang, Y. Zhang, D. Li, Y. Sun // International Journal of Coal Geology. – 2010. – V. 81. – P. 320–322.
22. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization / Sh. Dai, D. Ren, C.-L. Chou, R.B. Finkelman, V.V. Seredin, Y. Zhou // International Journal of Coal Geology. – 2012. – V. 94. – P. 3–21.
23. Metalliferous coal deposits in East Asia (Primorye of Russia and South China): a review of geodynamic controls and styles of mineralization / Sh. Dai, Yu.I. Chekryzhov, V.V. Seredin, V.P. Nechaev, I.T. Graham, J.C. Hower, C.R. Ward, D. Ren, X. Wang // Gondwana Research. – 2016. – V. 29. – P. 60–82.
24. Nature of Tonsteins in the Azeisk Deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia) / S.I. Arbuzov, A.M. Mezhibor, D.A. Spears, S.S. Ilenok, M.V. Shaldybin, E.V. Belaya // International Journal of Coal Geology. – 2016. – V. 152. – P. 99–111.
25. Угольная база России. Т. III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. – М.: ООО «Геоинформцентр», 2002. – 488 с.
26. ГОСТ 11022–95. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – М.: Стандартиформ, 2006. – 5 с.
27. ГОСТ 10969–91. Угли бурые и лигниты. Методы определения выхода толуольного экстракта и содержания в нем растворимых в ацетоне веществ (смолистые вещества). – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2016. – 9 с.
28. ГОСТ 9517–94. Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1996. – 9 с.
29. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // International Journal of Coal Geology. – 2009. – V. 78. – P. 135–148.
30. Арбузов С.И., Левицкий В.М. Сравнительная радиогеохимическая характеристика гранитоидов Саянского и Таракского комплексов юго-западного обрамления Сибирской платформы // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Матер. Междунар. конф. – Томск, 22–24 мая 1996. – Томск: Изд-во ТПУ, 1996. – С. 86–89.

Поступила 09.04.2018 г.

#### Информация об авторах

**Ильенок С.С.**, ассистент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

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

UDC 552.57, 552.52

## METALLIFEROUS COALS OF AZEYSKOE DEPOSIT OF IRKUTSK COAL BASIN

Sergey S. Ilenok<sup>1</sup>,  
ilenokss@tpu.ruSergey I. Arbuzov<sup>1</sup>,  
siarbuzov@mail.ru<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

**The relevance** of the research is caused by the need to find new sources of valuable elements that determine the development of modern innovative economy. Coals and ashes of coals are considered as their perspective source. The study of geochemical characteristics of coal and modes of occurrence of chemical elements in coals and ashes of the coals is required for estimation of metal content in coal deposits and development of the criteria for detecting metalliferous coals and techniques for extraction of valuable elements. A promising source of valuable elements is Azeyskoe deposit, where the content of a number of valuable elements reaches possible industrially important ore concentrations.

**The main aim** of the research is to study the geochemical characteristics and modes of occurrence of impurity elements in coals, coal ashes and noncoal intercalations in coal seams of Azeyskoe deposit.

**Objects** of the research are coal and coal bearing rocks of Azeyskoe deposit of Irkutsk basin.

**Methods:** instrumental neutron activation analysis, mass spectrometry method with inductively coupled plasma, x-ray phase analysis, scanning electron microscopy with x-ray spectral analysis, ashing with determination of ash content and humidity, extraction of bitumen and humic acids.

**Results.** The authors have determined the enrichment of Azeyskoe deposit coals with a number of rare impurity elements (REE, Sc, Zr, Hf, Ta, Th). Pyroclastic material as a source of rare earth elements, thorium, tantalum, zirconium and hafnium, is very important in this enrichment. It was determined that the coals in oxidation zone are characterized by anomalously high concentrations of rare impurity elements (REE, Sc, Cr, Co, Au), bottom formation zones of coal seams are enriched with heavy rare earth elements, Sc, Co, Sb, Ta, Hf, Ba. Presence of native and intermetallic mineralization in coals is revealed. It is established that in low-sulfur coals (~0,5 %) with a low content of sulfide sulfur native forms of elements-chalcophiles prevail. In total, more than 80 mineral forms of impurity elements, including monazite, bastnezite, zircon, baddeleyite, native and intermetallic compounds, etc., were found out.

**Key words:**

Azeyskoe deposit, coal, coal ash, rare elements, tonstein, modes of occurrence of the elements.

The research was carried out under the support of the grant of the Russian Scientific Fund (Project no. 18–17–00004).

## REFERENCES

- Dai Sh., Wang P., Ward C.R., Tang Y., Song X., Jiang J., Hower J.C., Li T., Seredin V.V., Wagner N.J., Jiang Y., Wang X., Liu J. Elemental and mineralogical anomalies in the coal-hosted Ge ore deposit of Lincang, Yunnan, southwestern China: Key role of N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-mixed hydrothermal solutions. *International Journal of Coal Geology*, 2015, vol. 152, pp. 19–46.
- Li J., Zhuang X., Yuan W., Liu B., Querol X., Font O., Moreno N., Li J., Gang T., Liang G. Mineral composition and geochemical characteristics of the Li-Ga-rich coals in the Buertaohai-Tianjiashipan mining district, Jungar Coalfield, Inner Mongolia. *International Journal of Coal Geology*, 2016, vol. 167, pp. 157–175.
- Dai Sh., Xie P., Jia S., Ward C.R., Hower H.C., Yan X., French D. Enrichment of U-Re-V-Cr-Se and rare earth elements in the Late Permian coals of the Moxinpo Coalfield, Chongqing, China: Genetic implications from geochemical and mineralogical data. *Ore Geology Reviews*, 2017, vol. 80, pp. 1–17.
- Etschmann B., Liu W., Li K., Dai Sh., Reith F., Falconer D., Kerr G., Paterson D., Howard D., Kappen P., Wykes J., Brugger J. Enrichment of germanium and associated arsenic and tungsten in coal and roll-front uranium deposits. *Chemical Geology*, 2017, vol. 463, pp. 29–49.
- Dai Sh., Finkelman R.B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. *International Journal of Coal Geology*, 2018, vol. 186, pp. 155–164.
- Folgueras M.B., Alonso M., Fernández F.J., Coal and sewage sludge ashes as sources of rare earth elements. *Fuel*, 2017, vol. 192, pp. 128–139.
- Kryukova V.N., Komarova T.N., Latyshev V.P., Popova N.A. *Ugli Irkutskogo basseyna: sostav i svoystva* [Coals of the Irkutsk basin: composition and properties]. Irkutsk, Irkutsk University Press, 1988. 256 p.
- Kryukova V.N., Paramonova T.G., Vyazova N.G., Latyshev V.P. Strontium in brown coal of Irsha-Borodinskoe i Berezovsk deposits of Kansk-Achinsk basin of Khandinskoe and Azeysk fields of Irkutsk basin. *Solid Fuel Chemistry*, 2000, no. 4, pp. 80–84. In Rus.
- Kryukova V.N., Vyazova N.G., Latyshev V.P. Scandium distribution in coal substance of Eastern Siberia. *Solid Fuel Chemistry*, 2001, no. 3, pp. 73–76. In Rus.
- Tsennye i toksichnye elementy v tovarnykh uglyakh Rossii: spravochnik* [Valuable and toxic elements in commercial coals of Russia: handbook]. Eds. V.F. Cherpovsky, V.M. Rogovoy, V.R. Kler. Moscow, Nedra Publ., 1996. 238 p.
- Arbuzov S.I., Ershov V.V. *Geokhimiya redkikh elementov v uglyakh Sibiri* [Geochemistry of rare elements in coals of Siberia]. Tomsk, D-Print Publ. house, 2007. 468 p.
- Arbuzov S.I. Origin of scandium anomalous concentrations in coal. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 323, no. 1, pp. 56–64. In Rus.
- Arbuzov S.I., Volostnov A.V., Ilenok S.S. Skandy v uglyakh Sibiri [Scandium in coals of Siberia]. *Razvitie mineralno-syr'evoy bazy Sibiri: ot Obrucheveva V.A., Usova M.A., Urvantseva N.N. do nashikh dney. Materialy Vserossiyskogo foruma s mezhdunarodnym uchastiem, posvyashchennogo 150-letiyu akademika Obrucheveva V.A., 130-letiyu akademika Usova M.A. 120-letiyu professor Ur-*

- vantseva N.N. [Development of the mineral and raw materials base of Siberia: from Obruchev V.A., Usov M.A., Urvantsev N.N. up to now. Materials of the All-Russian forum with international participation, dedicated to the 150<sup>th</sup> anniversary of Academician Obruchev V.A., 130<sup>th</sup> anniversary of Academician Usov M.A. and the 120<sup>th</sup> anniversary of Professor Urvantsev N.N.]. Tomsk, 24–27 September 2013. Tomsk, TPU Publ. house, 2013. pp. 117–121.
14. Arbuzov S.I., Volostnov A.V., Mezhibor A.M., Rybalko V.I., Ilenok S.S. Scandium (Sc) geochemistry of coals (Siberia, Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan, and Iran). *International Journal of Coal Geology*, 2014, vol. 125, pp. 22–35.
  15. Meshalkin S.M., Kiziyarov G.P., Loseva L.P. Vulkanogennyye i vulkanogenno-osadochnyye porody Priirkutskoy vpadiny [Volcanogenic and volcanogenic-sedimentary rocks of Pre-Irkutsk cavity]. *Geologiya i geofizika* [Geology and Geophysics]. Novosibirsk, VINITI Publ., 1982. pp. 2–15.
  16. Admakin L.A., Portnov A.G. Tonshteyny Irkutskogo basseyna [Tonstein of Irkutsk basins]. *Lithology and minerals*, 1987, no. 3, pp. 88–98.
  17. Zielinski R.A. Element mobility during alteration of silicic ash to kaolinite—a study of tonstein. *Sedimentology*, 1985, vol. 32, pp. 567–579.
  18. Crowley S.S., Stanton R.W., Ryer T.A. The effects of volcanic ash on the maceral and chemical composition of the C coal bed, Emery Coal Field, Utah. *Organic Geochemistry*, 1989, vol. 14, pp. 315–331.
  19. Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky. *International Journal of Coal Geology*, 1999, vol. 39, pp. 141–153.
  20. Dai Sh., Ren D., Hou X., Shao L. Geochemical and mineralogical anomalies of the late Permian coal in the Zhijin coalfield of southwest China and their volcanic origin. *International Journal of Coal Geology*, 2003, vol. 55, pp. 117–138.
  21. Dai Sh., Zhao L., Peng S., Chou C.-L., Wang X., Zhang Y., Li D., Sun Y. Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China. *International Journal of Coal Geology*, 2010, vol. 81, pp. 320–232.
  22. Dai Sh., Ren D., Chou C.-L., Finkelman R.B., Seredin V.V., Zhou Y. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *International Journal of Coal Geology*, 2012, vol. 94, pp. 3–21.
  23. Dai Sh., Chekryzhov Yu.I., Seredin V.V., Nechaev V.P., Graham I.T., Hower J.C., Ward C.R., Ren D., Wang X. Metalliferous coal deposits in East Asia (Primorye of Russia and South China): A review of geodynamic controls and styles of mineralization. *Gondwana Research*, 2016, vol. 29, pp. 60–82.
  24. Arbuzov S.I., Mezhibor A.M., Spears D.A., Ilenok S.S., Shal'dybin M.V., Belaya E.V. Nature of Tonsteins in the Azeisk Deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia). *International Journal of Coal Geology*, 2016, vol. 152, pp. 99–111.
  25. *Ugolnaya baza Rossii. T. III. Ugolnye basseyny i mestorozhdeniya Vostochnoy Sibiri* [Coal base of Russia. Vol. III. Coal basins and deposits of Eastern Siberia]. Moscow, Geoinformatsentr, 2002. 488 p.
  26. GOST 11022–95. *Toplivo tverdoe mineralnoe. Metody opredeleniya zolnosti* [State Standard 11022–95. Solid mineral fuel. Methods for determination of ash content]. Moscow, Standartinform Publ., 2006. 5 p.
  27. GOST 10969–91. *Ugli burye i lignity. Metody opredeleniya vyhoda toluolnogo ekstrakta i sodержaniya v nem rastvorimyykh v atsetone veshchestv (smolistye veshchestva)* [Brown coals and lignite. Methods for determining the yield of toluene extract and the content of acetone soluble substances in it (resinous substances)]. Moscow, Izdatelstvo standartov, 2016. 9 p.
  28. GOST 9517–94. *Toplivo tverdoe. Metody opredeleniya vykhoda guminovykh kislot* [The fuel is solid. Methods for determining the yield of humic acids]. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1996. 9 p.
  29. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, 2009, vol. 78, pp. 135–148.
  30. Arbuzov S.I., Levitskiy V.M. Sravnitel'naya radiogeokhimičeskaya kharakteristika granitoydov Sayanskogo i Tarak'skogo kompleksov yugo-zapadnogo obramleniya Sibirskoy platformy [Comparative radio-geochemical characteristics of granitoids of the Sayan and Tarak complexes of the southwestern frame of the Siberian platform]. *Radioaktivnost i radioaktivnye elementy v srede obitaniya cheloveka. Materialy Mezhdunarodnoy konferentsii* [Radioactivity and radioactive elements in the human environment. Proc. Intern. Conf.]. Tomsk, 22–24 May 1996. Tomsk, TPU Publ., 1996. pp. 86–89.

Received: 9 April 2018.

#### Information about the authors

**Sergey S. Ilenok**, assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Sergey I. Arbuzov**, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.



УДК 550.834.05

## ВЫЯВЛЕНИЕ И КАРТИРОВАНИЕ ТЕКТОНИЧЕСКИХ НАРУШЕНИЙ КАК ИНДИКАТОРОВ ВЫБРОСООПАСНЫХ ЗОН МЕТОДОМ МОГТ–3D В УСЛОВИЯХ КАРАГАНДИНСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

Байкенжина Алия Жолдасовна<sup>1,2</sup>,  
abaikenzhina@yandex.ru; bazh1@tpu.ru

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

<sup>2</sup> ТОО «Азимут Геология»,  
Казахстан, 100019, г. Караганда, пр. Сакена Сейфуллина, 105.

**Актуальность.** Безопасность жизнедеятельности на угольных шахтах является одной из важнейших задач и определяет, в частности, направленность мероприятий по устранению и предупреждению неблагоприятных факторов, таких как выбросы угля, породы и газа. В настоящее время фактор выбросоопасности в значительной мере определяет как технологические принципы, так и организационные и экономические аспекты разработки угольных месторождений. Вопрос о прогнозировании зон горно-геологических нарушений, с одновременным учетом газового фактора, напряженно-деформированного состояния массива, а также физико-механических свойств угольного пласта на сегодняшний день является весьма актуальным. Описывается методика проведения сейсморазведочных работ, позволяющих обнаруживать местоположение и характер тектонических нарушений как индикаторов выбросоопасных зон.

**Цель работы:** уточнение и детализация тектонического строения южного крыла поля шахты «Тентекская» для выявления зон возможных выбросов.

**Объект:** целевые пласты тентекской и долинской свит южного крыла поля шахты «Тентекская».

**Методы:** сейсморазведка методом общей глубинной точки МОГТ-3D, построение детальных трехмерных сейсмогеологических моделей, характеризующих структурно-тектоническое строение основных угольных пластов.

**Результаты.** Собраны, систематизированы и проанализированы результаты геолого-геофизической изученности, детально откартированы отражающие горизонты, контролирующие строение угольных пластов  $t_1$  и  $d_6$ , выделены проявления разрывной тектоники, включая малоамплитудные тектонические нарушения.

**Выводы.** По данным сейсморазведки построены структурно-тектонические планы угольных пластов, на которых отражены все тектонические нарушения, полученные МОГТ-3D, а также складчатые нарушения. Информация является основой для планирования горно-подготовительных и добычных работ.

### Ключевые слова:

Тентекская свита, угольный пласт, выбросоопасность, тектоническое нарушение, сейсморазведка МОГТ-3D, Карагандинский бассейн.

### Обзор проблемы и постановка задачи

История изучения Карагандинского угольного бассейна в Казахстане (рис. 1) можно разделить на несколько этапов: открытие угольного месторождения, разведка месторождения, оценка запасов и качества угля, переводение месторождения в статус угольного бассейна, детальная разведка шахтных полей и последующее строительство шахт. В настоящее время балансовых запасов коксующихся и энергетических углей разведано на несколько сотен лет разработки.

На сегодняшний день главной задачей становится уточнение структурно-тектонического строения действующих шахтных полей и их глубоких горизонтов, а также вновь закладываемых шахт. По опыту проведения горных работ на всех шахтах угольного бассейна, детальной разведкой выявляется только около 50 % тектонических нарушений с амплитудами смещения 5–15 м. Невыявленные детальной разведкой тектонические нарушения значительно осложняют как планирование, так и проведение горно-подготовительных и горно-добычных работ, резко снижают экономические параметры производства, а также безопасность горных работ.

Выбросоопасность угольных пластов в значительной мере определяет как технологические схемы, так и организационные и экономические аспекты разработки угольных месторождений. Выбросоопасность пластов обусловлена напряженным состоянием массива, газоносностью, физико-механическими свойствами угля и зависит от горно-геологических условий ведения работ. Наиболее существенными факторами являются: количество и давление газа, крепость, трещиноватость, пористость и начальная скорость газовыделения угля [1–8]. Вопрос о прогнозировании зон горно-геологических нарушений, с одновременным учетом газового фактора, напряженно-деформированного состояния массива, а также физико-механических свойств угольного пласта является весьма актуальным [9–14], а определяющее влияние на формирование факторов выбросоопасности оказывает разрывная тектоника разной степени амплитудности.

Особенно фактор безопасности сказывается при разработке пластов, угрожаемых и опасных по внезапным выбросам угля и газа. Такие пласты, как правило, характеризуются пониженной проч-

ностью пласта в целом или отдельных его пачек и повышенной изменчивостью как прочностных свойств и структуры угля, так и мощности, угла падения и структуры пласта, что особенно ярко выражено в местах наиболее сильных тектонических воздействий на пласт: геологических нарушениях, складках, изгибах.

Анализируя случаи выбросов угля и газа, произошедших на карагандинских шахтах за период с 1959 по 2009 гг., опубликованных в [15], следует отметить, что более 20 выбросов (43 %) произошли при приближении выработок к разрывным нарушениям типа взбросов и сбросов, 19 выбросов (35 %) – в зонах мелких тектонических нарушений и 11 выбросов (20 %) – в зонах изменения мощности пласта, при наличии интенсивно перемятой пачки угля или резкого изменения мощности пласта. При этом среднее количество газа на один выброс составляет 50,5 тыс. м<sup>3</sup>.

Поэтому основной задачей геологоразведочных работ на сегодняшний день в бассейне является изучение именно тектонического строения шахтных полей. Стоит отметить, что при проведении геологоразведочных работ на угольных месторождениях желателен обновлять подходы к использованию геофизических методов в качестве значимых информационных модулей [16].

Для этого необходимо применять современные методы геофизических исследований, позволяющие оперативно уточнять параметры нарушенности массива и оценивать смещение угольного пласта [17]. Оценка опасных проявлений в массиве предполагает использование комплекса исследований физико-механических параметров пород, выполняемых из горных выработок угольных шахт. Однако применение шахтной геофизики имеет некоторые ограничения. Так, например, размещение приемника и источника сигнала невозможно в оконтуривающих горных выработках напротив друг друга, когда один из штреков находится в стадии проходки, либо когда оба штрека пройдены, но длина лавы значительно превышает глубину зондирования применяемого геофизического оборудования. В этих случаях целесообразно применять разведку массива с поверхности для уточнения условий залегания угольного пласта на основе доразведки месторождений полезных ископаемых [2–6, 9, 10].

Для решения геологической задачи, включающей в себя с максимально возможной достоверностью выявление и прослеживание тектонических нарушений на площади шахтного поля, по договору с АО «АрселорМиттал Темиртау» впервые в Карагандинском угольном бассейне (Республика Казахстан), была проведена сейсморазведка МОГТ-3D (метод общей глубинной точки) на южном крыле поля шахты «Тентекская», находящейся в Тентекском угленосном районе.

**Цель исследования** – выявление и картирование тектонических нарушений как потенциально выбросоопасных зон участков подземной разработ-

ки Карагандинского угольного бассейна на примере поля шахты Тентекская с использованием данных сейсморазведки МОГТ-3D.

#### Характеристика поля шахты Тентекский

Тентекский угленосный район расположен в западной части Карагандинского каменноугольного бассейна (рис. 1). Границами района являются: на востоке – Шерубайнуринский взброс, на юге и на севере – естественные выходы каменноугольных отложений, на западе – Тентекский взброс.

Одноименная тектоническая структура – Тентекская мульда – расположена в северо-западной части Шерубайнуринской синклинали. С запада она ограничена Тентекским разломом, с востока – Шерубайнуринским взбросом. Мульда имеет асимметричную форму и несколько вытянута в юго-западном направлении. Ее длина 15 км, ширина 10 км. Южное и восточное крылья имеют пологоволнистое залегание с углами 5–20°. Северное крыло является наклонным (35–40°). Западное крыло крутопадающее (50–90°), местами опрокинута.

Дислоцированность мульды неравномерная. Наиболее нарушенными являются отложения, слагающие восточное крыло, особенно его северо-восточную часть, характеризующуюся близостью к Шерубайнуринскому взбросу и развитием в её пределах крутого поперечного Шаханского нарушения. На остальной площади более нарушенными являются замковые части. В пределах западного крыла, несмотря на его крутое падение и близость к Тентекскому разлому, разрывных нарушений выявлено мало.

Площадь поля шахты «Тентекская» расположена в донной части Тентекской структуры, оси которой на горизонте минус 500 м и пласта д<sub>6</sub> равны 4 и 6 км. Угольные пласты имеют пологоволнистое залегание и преимущественно под углами 5–10° наклонены к центру мульды. Только на крайнем западе, в связи с общим выкручиванием толщи до вертикального залегания на верхних горизонтах, углы возрастают до 20–60°.

Колебания углов падения угольных пластов в разрезе обусловлены изменением междупластий, а также проявлением складчатости. Наиболее крупная синклиналиальная складка, исключая замковые части, развита в центральной части мульды. Она образовалась вследствие смещения угленосной толщи по крупному Шаханскому разлому. Складка простирается в западном направлении на 5–7 км, имеет на выходах угольных пластов д<sub>5</sub>–д<sub>6</sub> ширину около 3 км и высоту более 20 м. На востоке она ограничивается Шерубайнуринским взбросом. По падению толщи размеры складки уменьшаются. Так, в 4 км на запад от Шерубайнуринского взброса, на горизонте минус 300 пласта д<sub>6</sub>, её ширина уже менее 2 км, а высота около 80 м. Замок и борта на всём простирании осложнены разрывами. В донной части мульды складка проявляется очень слабо. Более мелкие складки (наибольшая ширина 500–700 м, высота до 50 м)

развиты повсюду, но преобладают на площадях с пологим залеганием пород. Они выражаются в виде волнистости угольных пластов, на разрезах по линиям и горизонталям пластов на гипсометрических планах. Проявление складок на разрезах, ориентированных вкрест простирания пластов, и на гипсометрических планах в виде волнистости изогипс указывает на то, что мелкие складки не имеют определённой ориентировки или являются изометрическими.

Среди разведанных разрывных нарушений преобладают взбросы (80 %) протяжённостью до 1,5–2 км (93 %) и амплитудами 15–50 м (56 %). Это в основном поперечные (45 %), диагональные (25 %) нарушения или нарушения, имеющие на каком-то простирании ориентировку поперечных, переходящих в диагональные (22 %). Преобладающие углы падения нарушений 50–70°. Швы разрывов обычно сопровождаются зонами дробления пород, в которых нередко наблюдается смена углов падения слоёв. Мощности нарушенных зон, как правило, невелики (до 15–20 м) и не зависят от размеров нарушений.

Глубина развития большей части нарушений (протяжённость в вертикальном разрезе) не выходит за пределы 300–500 метрового интервала. По этой причине высоко число «слепых» разрывов, не достигающих поверхности карбона (около 70 %).

На участке проведенных работ залегают кайнозойские отложения, которые представлены палеогеновыми, неогеновыми и четвертичными осадками, отложения угленосных тентекской и долинской свит каменноугольного возраста.

Мощность кайнозойских образований на участке колеблется от 0 до 90 м. В основании толщи залегают глинистые пески мощностью 1–10 м (чаграйская свита  $Pg_3^3$  cgr), имеющие спорадическое распространение. Выше следуют неогеновые разноцветные глины, мощность которых достигает 90 м. Глины по возрастному и литологическому признакам разделяются на аральскую и павлодарскую свиты. Разрез завершается кайнозойскими отложениями четвертичного возраста, они сплошным чехлом покрывают описываемую площадь.

Долинская свита ( $C_2 dl$ ) общей мощностью 500–520 м залегает согласно на отложениях надкарагандинской свиты ( $C_2 ndk$ ). В свите широкое распространение имеют озерные фации, представленные серыми и тёмно-серыми аргиллитами и алевролитами, включающими обильные растительные остатки. Среди песчаников преобладают мелкозернистые разности. В породах отчётливо проявляется мелкая слоистость, чаще всего горизонтальная. Большим распространением пользуются сидеритовые конкреции. Свита делится на три подсвиты, и разделение обусловлено различием фациальных условий каждой из них. Растительный детрит в породе распределен равномерно.

В литологическом составе пород тентекской свиты ( $C_{2-3} tn$ ) наблюдается увеличение песчаников в отличие от состава пород нижележащей доли-

нской свиты. Отмечается несколько горизонтов туффитов. Также отмечается более светлый цвет пород, иногда с зеленоватым оттенком, слоистая текстура ввиду присутствия растительного детрита. Фауна филлопод в тентекской свите распределяется по всему разрезу равномерно. Наиболее часты их находки между пластами  $T_5-T_6$ ,  $T_9-T_{11}$ ,  $T_{15}-T_{17}$ .

Угольные пласты сложены преимущественно листовато-пластинчатым углём: полуматовым, полублестящим и отчасти блестящим. По литолого-фациальным признакам, составу фауны и типу угленосности тентекская свита делится на три подсвиты. Общая мощность тентекской свиты изменяется в пределах 465–540 м.

На участке поля шахты «Тентекская» объектом исследования являются целевые угольные пласты тентекской и долинской свит каменноугольного возраста. По количеству происшедших внезапных выбросов, а также по количеству выброшенного угля и газа пласт  $d_6$  долинской свиты является наиболее выбросоопасным в бассейне. Пласт  $d_6$  является по мощности, выдержанности и по качеству лучшим пластом средней подсвиты. Мощность пласта колеблется от 5 до 7 м, угол падения пласта – от 7 до 24°. В соответствии с региональным прогнозом выбросоопасности угольных пластов по данным геологоразведочных работ, разработанным лабораторией борьбы с внезапными выбросами угля и газа Карагандинского отделения ВостНИИ, пласт  $d_6$  на шахте «Тентекская» в центральной и южной частях участка особо опасен с глубины 350 м, в северной части – с глубины 230 м.

#### Опыт проведения сейсморазведки МОГТ-3Д в Карагандинском угольном бассейне

В Карагандинском угольном бассейне применения сейсморазведочных работ МОГТ-3Д в отношении целевых горизонтов является первым опытом применения данного метода. Его использование позволяет планировать с высокой вероятностью безопасные работы по добыче угля. Целевыми горизонтами являются угольные пласты, подлежащие разработке.

Сейсморазведочные работы 3Д проводятся в основном на этапе детализационных исследований для получения непрерывных пространственных характеристик изучаемых объектов (с дискретностью размеров бина) с целью подготовки и передачи их под разведочное бурение или для доразведки объектов в процессе разведочного и эксплуатационного бурения. Работы МОГТ-3Д выполняются с использованием площадных систем наблюдений по методике многократных перекрытий [17]. Предложенный метод дает возможность генерировать любое число дискретных сейсмических горизонтов, проводить качественную оценку распределения геологических и физических свойств среды, выполнять непрерывные палеоструктурные построения [18].







Проект 3D по площади 4 км<sup>2</sup> южной части поля шахты «Тентекская» был разработан заблаговременно геофизиками по планированию АО «АЭС», согласно контрактным требованиям, с использованием пакета программного обеспечения MESA Expert (v.11.02) и полевой базы данных FieldGeoDatabase. В таблице приведены объемы работ дизайнера 3D съемки.

Для выбора основных параметров съемки и оптимизации методики сейсмических наблюдений по участку работ проводился сбор и анализ геолого-геофизической информации прошлых лет. На этапе проектирования определялись параметры методики полевых работ. Были определены: необходимая кратность съемки, размеры бина, допустимые удаления пункта возбуждения (ПВ) – пункта приема (ПП) [16].

**Таблица.** Объемы работ дизайнера 3D съемки

**Table.** Scope of work for 3D survey design

Параметр Parameter	Проектные данные Project data	Фактические данные Real data
Общее количество линий приема (ЛП) Total amount of receiver lines (RL)	42	42
Общее количество пунктов приема (ПП) Total amount of receiver points (RP)	4070	4070
Общее количество линий возбуждения (ЛВ) Total amount of shooting lines (SL)	41	41
Общее количество пунктов возбуждения (ПВ) Total amount of shooting points (SP)	4080	4080
Кратность покрытия бинами Multiplicity of covering by bins	182	182
Размер бина Size of bin	15×15	15×15

На основе моделирования схем отстрела выбирается оптимальная схема наблюдений и остальные

ее параметры: расстояния между линиями возбуждения и приема и их ориентация; схема установки сейсмоприемников; размеры бина; полная кратность съемки; схема отработки площади; схемы распределения кратности, удалений ПВ–ПП и азимутов; частота дискретизации; длительность записи и т. д. [17].

Для создания источника возбуждения упругих волн предусматривались пункты взрыва в предварительно пробуренных скважинах. Заряды размещались на оптимальной глубине.

Непосредственно перед погружением заряда глубина скважины проверяется шаблоном, заряд опускается только после установления соответствия требуемой глубине. Глубина заложения заряда определялась по нижней кромке. Перед началом основных производственных работ проводили опытные работы по выбору оптимальных условий возбуждения упругих колебаний и параметров регистрации сейсмических данных. Результаты опытных работ обрабатывались и подвергались качественному и количественному анализу с использованием пакета специального программного обеспечения, позволяющего определить количественные оценки данных, зарегистрированных с разными параметрами. Основным критерием оптимальности условий возбуждения является сохранение максимально возможного частотного спектра записи заданной длины. Положение пунктов сейсмических наблюдений корректировалось в соответствии с поверхностными условиями и инфраструктурой участка работ.

Источником возбуждения сейсмических волн по опытным работам для получения достаточного по энергии и широкому спектру максимально высокочастотного сигнала был выбран взрыв в скважинах глубиной 12–15 м пяти детонаторов ЭДС-1. Глубина бурения по площади изменялась в зависимости от сейсмогеологических условий и выбиралась после анализа данных МСК.

**Рис. 1.** Схематическая геологическая карта Карагандинского угольного бассейна: 1 – шаханская свита; 2 – тентекская свита; 3 – долинская свита; 4 – надкарагандинская свита; 5 – карагандинская свита; 6 – ашлярикская свита; 7 – теректинские слои и аккудукская свита; 8 – сокурский кассинский и русаковский горизонты; 9 – калькаратусовые и сульфидероносные слои; 10 – живетский-франский ярусы; 11 – кобленцкий-живетский ярусы; 12 – нижний девон; 13 – нижний девон-кобленцкий ярус; 14 – ордовик; 15 – контуры распространения юрских отложений; 16 – линии тектонических нарушений; 18 – границы свит; 19 – супесь; 20 – суглинок; 21 – пески; 22 – конгломераты; 23 – гравелиты; 24 – песчаники; 25 – алевролиты; 26 – аргиллиты; 27 – угольные пласты; 28 – туфы; 29 – туфопесчаники; 17 – границы угленосных районов, участков: 1 – Тентек; 2 – Карагогский; 3 – Манжинский; 4 – Сасыккульский; 5 – Караджаро-Шаханский; 6 – Тасзаимский; 7 – Долинский; 8 – Колпакский; 9 – Киккинекульский; 10 – Южный; 11 – Центральный; 12 – Северный; 13 – Алабасский; 14 – Саранский; 15 – Промышленный; 16 – Майкудукский; 17 – Талдыкудукский; 18 – Дубовский

**Fig. 1.** Schematic geological map of the Qaraghandy coal basin: 1 is the shakhan formation; 2 is the tentek formation; 3 is the dolinsk formation; 4 is the nadkaragandinskaya formation; 5 is the qaraghandy formation; 6 is the ashlyarik formation; 7 is the terek-tinsky layers and the akkuduk formation; 8 is the sokursky kassinsky and russak horizons; 9 are calcaratus and sulcifer layers; 10 are the zhivet-french tiers; 11 are the koblenz-zhivet tiers; 12 are the sediments of the lower devonian; 13 are the sediments of the lower devonian-koblenzian stage; 14 are the sediments of the ordovician period; 15 are the contours of distribution sediments of the Jurassic period; 16 are the lines of tectonic disturbance; 18 is the border of the formations; 19 is the sandy loam; 20 is the loam; 21 are the sands; 22 are the conglomerates; 23 is the gravel; 24 are the sandstones; 25 are the siltstones; 26 are the argillites; 27 are the coal seams; 28 is the tuff; 29 are the tuff sandstones; 17 are the boundaries of coal-bearing locality, areas: 1 – Tentek; 2 – Karagogsky; 3 – Manzhinsky; 4 – Sasykcul; 5 – Karadzharo-Shakhansky; 6 – Tasaimsky; 7 – Dolinsky; 8 – Kolpak; 9 – Kikkinekul; 10 – Yuzhny; 11 – Tsentralny; 12 – Severny; 13 – Alabas; 14 – Saransky; 15 – Promyshlenny; 16 – Maykuduk; 17 – Taldykuduk; 18 – Dubovsky

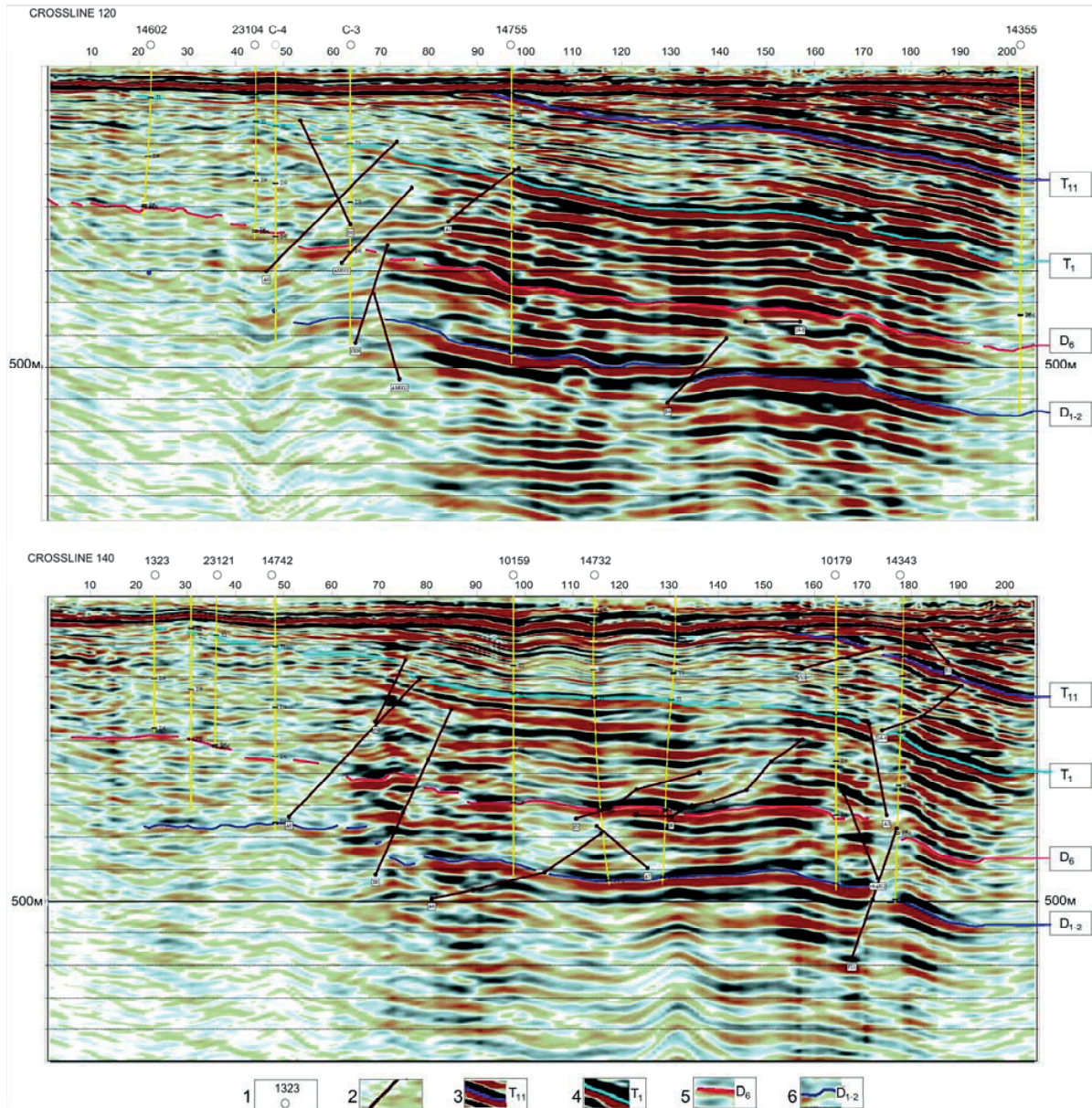
### Выявление и картирование выбросоопасных зон

Выделение разломов проводилось по разрывам осей синфазности на вертикальных временных разрезах и горизонтальных срезах (слайсах). Критерием правильности выделения разломов служила согласованная интерпретация в разных сечениях куба сейсмической информации.

Информационный массив разреза МОГТ включает в себя огромный объем кинематических и динамических характеристик волнового поля, которое адекватно тому или иному «вскрытому» типу

или виду геологического разреза. В свою очередь, каждый геологический объект на временном разрезе отображен своим специфическим, характерным только для него, набором признаков сейсмической записи [19].

Результатом проведенных сейсморазведочных работ МОГТ-3D на южном крыле поля шахты «Тентекская» с целью изучения тектонического строения явилось следующее: 1) детально откартированы отражающие горизонты, контролирурующие залегание угольных пластов  $T_1$  и  $D_6$ ; 2) выделены и



**Рис. 2.** Глубинные разрезы МОГТ профилей 120 и 140: 1 – скважина и ее номер; 2 – тектонические нарушения, установленные по данным сейсморазведки; 3 – отражающий горизонт, соответствующий угольному пласту  $T_{11}$ ; 4 – отражающий горизонт, соответствующий угольному пласту  $T_1$ ; 5 – отражающий горизонт, соответствующий угольному пласту  $D_6$ ; 6 – отражающий горизонт, соответствующий угольному пласту  $D_{1-2}$

**Fig. 2.** Deep sections of seismic survey by the method of the common depth point profiles 120 and 140: 1 is the well and its number; 2 are the tectonic faults established by seismic data; 3 is the reflective horizon corresponding to  $T_{11}$  coal bed; 4 is the reflective horizon corresponding to  $T_1$  coal bed; 5 is the reflective horizon corresponding to  $D_6$  coal bed; 6 is the reflective horizon corresponding to  $D_{1-2}$  coal bed



откартированы проявления разрывной тектоники, включая малоамплитудные тектонические нарушения; 3) выявлены размывы угольных пластов; 4) построены детальные трехмерные сейсмогеологические модели, характеризующие строение основных угольных пластов.

На рис. 2 показано прослеживание угленосных отложений, установленных по результатам бурения скважин. С помощью данных сейсморазведки выявлено поведение угольных горизонтов, их разрывные нарушения, которые плохо фиксируются по скважинным данным бурения, но хорошо видны на глубинных разрезах, что ранее отмечено в [20].

Анализ разрезов МОГТ показывает, что основную роль в формировании волнового поля играют преломленные и отраженные волны. Выполненный анализ волновых полей и геометрии изучаемых поверхностей в пределах шахтного поля позволил установить существенное увеличение дизъюнктивных деформаций сверху вниз по разрезу, с выявлением возможных размывов целевых угольных пластов.

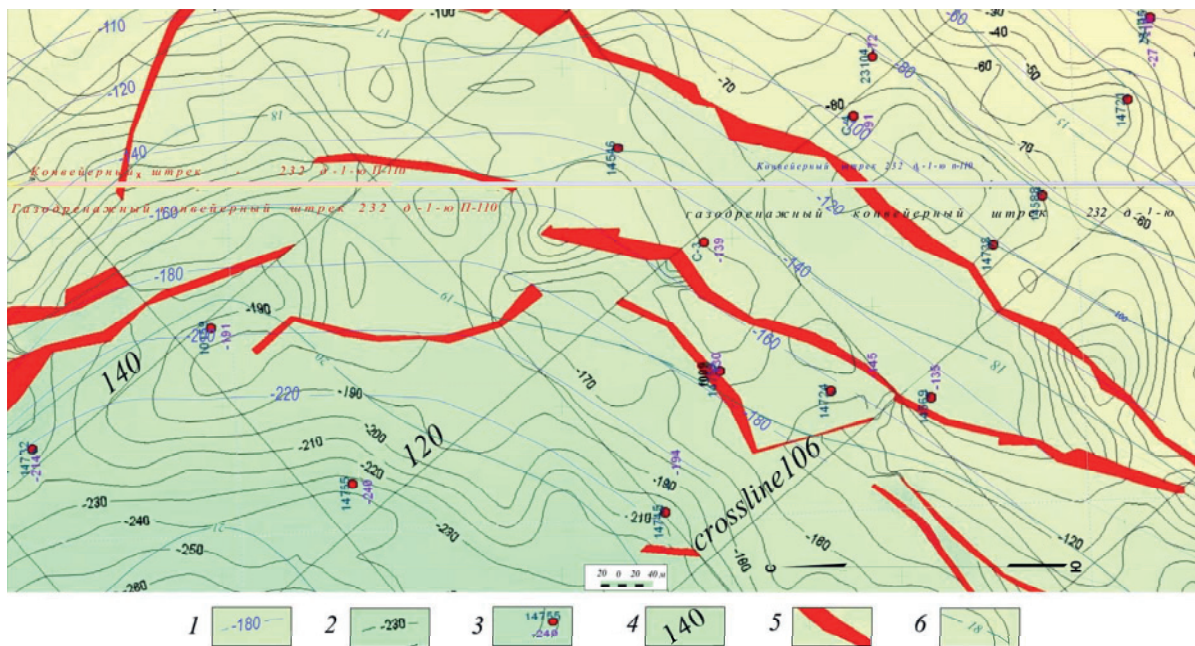
В процессе интерпретации не удалось выделить протяженных разломов. Волновым полем были обнаружены разноориентированные разломы, ограниченные по вертикали и простираю. Их амплитуда на временных разрезах составляет 4–6 миллисекунд, что соответствует первым метрам в ре-

альном разрезе, редко более 20 миллисекунд. Но чаще они выделяются только как участки пониженной интенсивности отраженной волны (это, скорее всего, мелкие разломы с амплитудой менее 3 м, по данным сейсморазведки их замерить невозможно, но в волновом поле они видны). Комплекс проведенных работ позволил выявить и проследить на площади шахтного поля разрывные нарушения с амплитудой от 5 м и более, которые являются одним из основных факторов выбросоопасности при проведении горных работ.

#### Подтверждение выявленных разрывных нарушений – прогнозных выбросоопасных зон

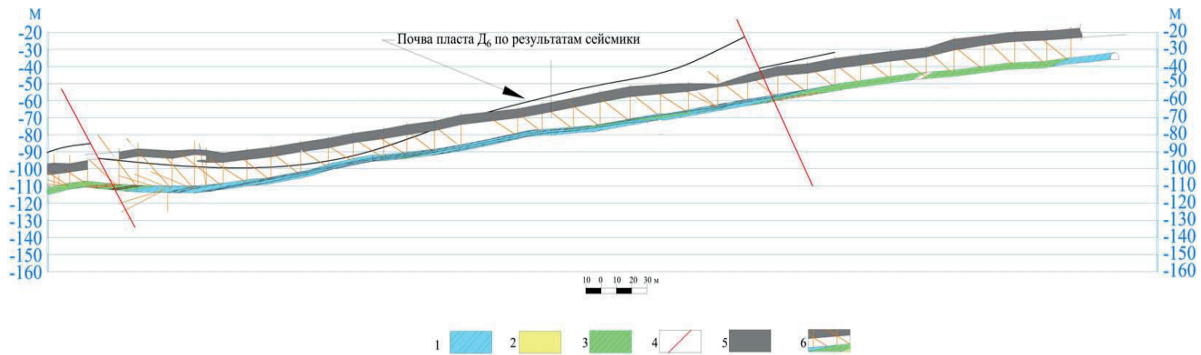
Особенности пласта  $d_6$  как особо выбросоопасного обусловили повышенные требования к обеспечению безопасности при его отработке. Одним из способов безопасного проведения подготовительных пластовых выработок в условиях повышенной метаноносности является дегазация приконтурного углегазонасного массива с использованием дегазационных скважин, пробуренных из полевых газодренажных выработок.

Рис. 3 представляет собой фрагмент погоризонтного плана горных работ в районе проходки газодренажного конвейерного штрека 232- $d_6$ -1-Ю, совмещенного с растровым изображением структурной карты по отражающему горизонту (пласта  $d_6$ ), построенной по результатам сейсморазвед-



**Рис. 3.** Размещение в плане тектонических нарушений в районе газодренажного конвейерного штрека 232- $d_6$ -1-Ю, выявленных по результатам сейсморазведки МОГТ-3D: 1 – изогипсы пласта  $d_6$  до проведения сейсморазведки, м; 2 – изогипсы пласта  $d_6$ , построенные по результатам сейсморазведки 3D, м; 3 – скважина, ее номер и отметка подсечения кровли пласта  $d_6$ , м; 4 – номер кросслайн (профиль); 5 – тектонические нарушения, выявленные по данным сейсморазведки; 6 – изомета, м<sup>2</sup>/т

**Fig. 3.** Tectonic disturbances, identified by the results of seismic prospecting of MOGT-3D in the area of the gas-drainage conveyor drift of 232- $d_6$ -1-U in the plan: 1 are the isohypses of the coal seam  $d_6$  before seismic survey, m; 2 are the isohypses of coal seam  $d_6$ , based on the results of 3D seismic survey, m; 3 is the borehole, its number and elevation marking of the roof of the formation  $d_6$ , m; 4 is the number of crosslines (profile); 5 are the tectonic disturbances revealed by seismic data; 6 is the isometha, m<sup>2</sup>/t



**Рис. 4.** Фрагмент южной части фактического геологического разреза газодренажного штрека 232–д<sub>6</sub>–1–Ю: 1 – аргиллит; 2 – песчаник; 3 – алеврит; 4 – тектоническое нарушение, выявленное по данным сейсморазведки; 5 – положение угольного пласта д<sub>6</sub> по результатам проходки штрека; 6 – штрек и газодренажные скважины

**Fig. 4.** Fragment of the southern part of actual geological section of the gas drainage gangway 232–d<sub>6</sub>–1–U: 1 is the argillite; 2 is the sandstone; 3 is the siltstone; 4 is the tectonic disturbance revealed by seismic data; 5 is the position of coal seam d<sub>6</sub> on the basis of the results of current exploration; 6 is the coal heading and gas draining boreholes

ки методом МОГТ-3D. На структурную карту вынесены тектонические нарушения (объекты красного цвета), отображенные также на временных сейсмических разрезах с элементами прослеживания нарушений (рис. 2), а также положения разведочных скважин с данными сейсмокаротажа. На рисунке в схематическом виде даны газопоказания по пласту д<sub>6</sub> в скважинах разведочного бурения (изометы). Проходка газодренажного штрека 232–д<sub>6</sub>–1–Ю по породе осуществлялась в 2016 г. встречными забоями с бурением опережающих дегазационных скважин, согласно регламенту проведения выработок по выбросоопасным пластам и породам.

Проходка газодренажного конвейерного штрека 232–д<sub>6</sub>–1–Ю подтвердила выявленные сейсморазведкой тектонические нарушения (рис. 4), ранее не выявленные по данным детальной геологической разведки шахтного поля. Так, в северной части штрека вскрыто непосредственно тектоническое нарушение, а в средней части штрека тектоническое нарушение зафиксировано утонением угольного пласта.

В целом положения встреченных при проходке тектонических нарушений в плане совпадают с данными сейсморазведки в районе скважин № 10159, 14748 и 14546, амплитуды нарушений от 5 м и более. Стоит отметить возможность выявления таких деформаций, как пережимы, утонение и раздувы угольных пластов, имеющих в большей части тектоническую природу. На временных разрезах такие деформации отмечаются также разрывами по осям синфазности, которые имеют разную протяженность, как по глубине, так и по простиранию.

#### Выводы

1. По данным сейсморазведки построены структурно-тектонические планы пластов т<sub>1</sub> и д<sub>6</sub>, на которых отражены все тектонические нарушения, полученные МОГТ-3D, а также складчатые нарушения.

2. Информация является основой для планирования горно-подготовительных и добычных работ. Ранее имевшиеся календарные планы отработки пластов в свете новой информации, полученной сейсморазведкой, могут быть пересмотрены как в с точки зрения оптимизации направления нарезки выемочных единиц, так и безопасности, а также снижения экономических затрат на горные работы, за счет снижения проходки бросовых горных выработок.
3. Опыт использования высокоразрешающей сейсморазведки на поле шахты «Тентекская» показывает возможность определять и уточнять параметры нарушенности угольных пластов и вмещающих пород как фактора, определяющего выбросоопасность.

#### Заключение

Кроме уточнения структурно-тектонического строения угленосного массива, 3D сейсморазведка помогает в решении геотехнических и геомеханических задач при отработке шахтных полей. До проведения 3D съемки часть изучаемого угленосного массива была техногенно нарушена отработанным пространством по и над пластом т<sub>1</sub>. Анализа полученного материала в нарушенном подработкой массиве на определение изменения подработанной толщи, в части скорости прохождения сейсмических волн, поглощения упругой энергии, не проводилось.

Нужно отметить, что при дальнейших исследованиях, при более скрупулезной обработке и анализе материалов сейсморазведки, можно получить данные о таких деформациях, как пережимы, утонения и раздувы угольных пластов, являющихся индикаторами специфических выбросоопасных зон [11].

Автор благодарит д.г.-м.н. Валерия Ивановича Исаева, чл.-корр. Академии Минеральных Ресурсов Республики Казахстан Рахата Кузенбаевича Мустафина, д.т.н. Сергея Кабиевича Баймухаметова за помощь в подборе фактических геолого-геофизических материалов, консультации и обсуждение результатов.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barker-Read G.R., Radchenko S.A. The relationship between the pore structure of coal and gas-dynamic behaviour of coal seams // *Mining Science and Technology*. – 1989. – V. 8. – № 2. – P. 109–131.
2. Shadrin A.V. Geophysical Criterion of Pre-Outburst Crack Propagation in Coal Beds // *Journal of Mining Science*. – 2016. – V. 52. – № 4. – P. 670–682.
3. Flores R.M. Coal Bed Methane from Hazard to Resource // *International Journal of Coal Geology*. – 1998. – V. 35. – Iss. 1–4. – P. 3–26
4. Beamisha B.B., Crosdale P.J. Instantaneous outbursts in underground coal mines: an overview and association with coal type // *International Journal of Coal Geology*. – 1998. – V. 35. – Iss. 1–4. – P. 27–55.
5. Frodsham K., Gayer R.A. The impact of tectonic deformation upon coal seam in the south Wales Coalfield, UK // *International Journal of Coal Geology*. – 1999. – V. 38. – Iss. 3–4. – P. 297–332.
6. Investigating the role by Solid Gas-Coal hard Solution in outbursts hazard formation / A. Airuni, I. Zverev, A. Alekseev et al. // *Proc. of the 23 International Conference of Safety in mines Research Institutes*. – USA, Washington, 1989. – P. 506–514.
7. The influence of tectonic deformation on some geochemical properties of coals – a possible indicator of outburst potential / Y. Cao, A. Davis, R. Liu, X. Liu, Y. Zhang // *International journal of coal geology*. – 2003. – V. 53. – Iss. 2. – P. 69–79.
8. A coupled approach to simulate initiation of outbursts of coal and gas-model development / S. Xue, Y. Wang, J. Xie, G. Wang // *International journal of coal geology*. – 2011. – V. 86. – № 2–3. – P. 222–230.
9. Байкенжина А.Ж. К теории образования выбросоопасных зон угольных пластов // *Труды университета*. – Караганда: Изд-во КарГТУ, 2010. – № 3 (40). – С. 109–110.
10. Байкенжина А.Ж. Геолого-геофизическое картирование геологических факторов выбросоопасности угольных пластов Карагандинского бассейна // *Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина*. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – Т. I. – С. 348–349.
11. Исаев В.И., Байкенжина А.Ж. Геологические факторы выбросоопасности угольных пластов Карагандинского бассейна и возможности их геолого-геофизического прогноза // *Вестник РАЕН (ЗСО)*. – 2017. – Вып. 20. – С. 52–56.
12. Ким Т.Л., Дырдин В.В. Зависимость вида газодинамического явления от проницаемости массива с учетом газогидратов // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. – 2016. – № 2. – С. 3–6.
13. Влияние разложения газогидратов на рост трещин в массиве угля впереди забоя подготовительной выработки / В.Г. Смирнов, В.В. Дырдин, З.П. Исмагилов, Т.Л. Ким // *Известия высших учебных заведений. Горный журнал*. – 2016. – № 3. – С. 96–103.
14. Абрамов И.Л. Оценка выбросоопасности массива для предупреждения внезапных выбросов угля и газа на угольных шахтах // *Научные технологии разработки и использования минеральных ресурсов*. – 2016. – № 3. – С. 384–389
15. Каталог внезапных выбросов угля и газа (Карагандинский угольный бассейн) / Ю.М. Бирюков, Р.Р. Ходжаев, Е.И. Фоминых, Н.А. Карев. – Калининград: Изд-во КГТУ, 2009. – 163 с.
16. Фоменко Н.Е., Коваленко А.С. Современное состояние методов наземной геофизики при проведении геологоразведочных работ на твердые полезные ископаемые // *Разведка и охрана недр*. – 2015. – № 1. – С. 33–39.
17. Обеспечение безопасности угледобычи на основе данных наземной сейсморазведки методом общей глубинной точки / О.В. Тайлаков, С.В. Соколов, Д.Н. Застрелов, А.И. Смыслов, А.С. Ярош // *Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности*. – 2015. – № 4. – С. 34–37.
18. Гуляев А.О. Проектирование сейсморазведочных работ МОГТ-3D // *Разведка и охрана недр*. – 2014. – № 2. – С. 17–19.
19. Казанцев Ю. О методике выделения разрывных нарушений на временных сейсмических разрезах МОГТ // *Геологический сборник. Информационные материалы*. – 2007. – № 6. – С. 79–81.
20. Зайцев В.А., Секретов С.Б., Зайцев А.В. Детальная 3D геологическая модель участка проведения экспериментальных работ по добыче метана из угольных пластов скважиной УМ-1 (Южный Кузбасс) // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2006. – № 1. – С. 369–379.

*Поступила 13.06.2018 г.*

## Информация об авторах

**Байкенжина А.Ж.**, аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета; ведущий геолог ТОО «Азимут Геология».

UDK 550.834.05

## DETECTION AND MAPPING OF TECTONIC DISTURBANCES AS INDICATORS OF OUTBURST HAZARD ZONES BY MOGT-3D METHOD DETAILED PROSPECTING IN THE CONDITIONS OF THE QARAGHANDY COAL BASIN

Aliya Zh. Baikenzhina<sup>1,2</sup>,

abaikenzhina@yandex.ru; bazh1@tpu.ru

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.<sup>2</sup> LLP «Azimuth Geology»,  
105, Saken Seyfullin Avenue, Qaraghandy, 100019, Kazakhstan.

**The relevance.** Life safety in coal mines is the most important task and determines the direction of measures to eliminate and prevent the adverse factors such as coal, rock and gas outburst. At present, the factor of outburst hazard considerably determines both technological principles and organizational and economic aspects of development of coal deposits. The issue of forecasting zones of geological disturbances, with simultaneous consideration of the gas factor, stress-strain state of the massif as well as physical and mechanical properties of the coal seam is very relevant today. The article describes the method of seismic exploration, which allows detecting location and character of tectonic dislocation as indicators of outburst hazard zones.

**The aim** of the research is to specify the tectonic structure of the southern wing of the «Tentetskaya» mine field for indicating possible blows.

**The object:** target coal seams of the tentek and dolinsk formations of the southern wing of the «Tenteskaya» mine field.

**Methods:** seismic survey by the method of the common depth point of MOGT-3D, construction of detailed three-dimensional seismogeological models characterizing structural-tectonic frame of the main coal seams.

**Results.** The results of geological and geophysical studies are collected, systematized and analysed; the authors have refracted in details the reflecting horizons, controlling the structure of coal seams  $\tau_1$  and  $d_6$  and identified the discrete tectonics, including low-amplitude tectonic disturbances.

**Conclusions.** According to the seismic data the authors constructed the structural-tectonic hypsometric plans of coal seams, reflecting all the tectonic disturbances, obtained by MOGT-3D, as well as folded disturbances. The information is the basis for planning mining and mining operations.

### Key words:

Tentek formation, coal seam, outburst hazard, tectonic disturbance, seismic survey of MOGT-3D, Qaraghandy basin.

The author appreciates Valery Ivanovich Isaev, Dr. Sc., Rakhat Kuzenbayevich Mustafin, a.m. of the Academy of Mineral Resources of Republic of Kazakhstan, Sergazy Kabievich Baymukhametov, Dr. Sc., for help in selecting actual geological and geophysical materials, consultations and discussion of the results.

### REFERENCES

- Barker-Read G.R., Radchenko S.A. The relationship between the pore structure of coal and gas-dynamic behaviour of coal seams. *Mining Science and Technology*, 1989, vol. 8, no. 2, pp. 109–131.
- Shadrin A.V. Geophysical Criterion of Pre-Outburst Crack Propagation in Coal Beds. *Journal of Mining Science*, 2016, vol. 52, no. 4, pp. 670–682.
- Flores R.M. Coal Bed Methane from Hazard to Resource. *International Journal of Coal Geology*, 1998, vol. 35, Iss. 1–4, pp. 3–26.
- Beamisha B.B., Crosdale P.J. Instantaneous outbursts in underground coal mines: An overview and association with coal type. *International Journal of Coal Geology*, 1998, vol. 35, Iss. 1–4, pp. 27–55.
- Frodsham K., Gayer R.A. The impact of tectonic deformation upon coal seam in the south Wales Coalfield, UK. *International Journal of Coal Geology*, 1999, vol. 38, Iss. 3–4, pp. 297–332.
- Airuni A., Zverev I., Alekseev A. Investigating the role by Solid Gas-Coal hard Solution in outbursts hazard formation. *Proc. of the 23 International Conference of Safety in mines Research Institutes*, USA, Washington, 1989. pp. 506–514.
- Cao Y., Davis A., Liu R., Liu X., Zhang Y. The influence of tectonic deformation on some geochemical properties of coals – a possible indicator of outburst potential. *International journal of coal geology*, 2003, vol. 53, Iss. 2, pp. 69–79.
- Xue S., Wang Y., Xie J., Wang G. A coupled approach to simulate initiation of outbursts of coal and gas-model development. *International journal of coal geology*, 2011, vol. 86, no. 2–3, pp. 222–230.
- Baikenzhina A.Zh. K teorii obrazovaniya vybrosoopasnykh zon ugolnykh plastov [On the theory of formation of outburst hazard zones of coal seams]. *Trudy Universiteta. Karaganda*, 2010, no. 3 (40), pp. 109–110.
- Baykenzhina A.Zh. Geologo-geofizicheskoe kartirovanie geologicheskikh faktorov vybrosoopasnosti ugolnykh plastov Karagandinskogo basseina [Geological and geophysical mapping of geological factors of outburst hazard coal seams in the Karaganda basin]. *Problemy geologii i osvoenii nedr: trudy XXI Mezhdunarodnogo simpoziuma imeni akademika Usova M.A. studentov i molodykh uchennykh, posvyashchennogo 130-letiyu so dnya rozhdeniya professora Kuchina M.I.* [Problems of geology and subsurface development. Proc. XXI International Symposium in Honor of Academician M.A. Usov of students and young scientists dedicated to 130<sup>th</sup> anniversary of birth of prof. M.I. Kuchin]. Tomsk, TPU Publ., 2017. Vol. I, pp. 348–349.
- Isaev V.I., Baikenzhina A.Zh. Geologicheskie faktory vybrosoopasnosti ugolnykh plastov Karagandinskogo basseina i vozmozhnosti ikh geologo-geofizicheskogo prognoza [Geological factors of the outburst hazard of coal seams in the Karaganda basin

- and the possibility of their geological and geophysical forecasting]. *Vestnik RAEN (ZSO)*, 2017, no. 20, pp. 52–56.
12. Kim T.L., Dyrdin V.V. Dependence of the form of gas-dynamic phenomenon on permeability of the massive taking into account gas hydrates. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2016, no. 2, pp. 3–6. In Rus.
  13. Smirnov V.G., Dyrdin V.V., Ismagilov Z.R., Kim T.L. The influence of gas-hydrates decomposition on the growth of cracks in coal massif before the face of the development heading. *News of the Higher Institutions. Mining Journal*, 2016, no. 3, pp. 96–103. In Rus.
  14. Abramov I.L. Otsenka vybrosopasnosti massiva dlya preduprezhdeniya vnezapnykh vybrosov uglya i gaza na ugolnykh shakhtakh [Estimation of the outburst hazard of the massif for prevention of sudden coal and gas emissions in coal mines]. *Naukoemkie tekhnologii razrabotki i ispolzovaniya mineralnykh resursov*, 2016, no. 3, pp. 384–389.
  15. Biryukov Yu.M., Khodzhaev R.R., Fominykh E.I., Karev N.A. *Katalog vnezapnykh vybrosov uglya i gaza (Karagandinskiy ugolny bassey)* [Catalogue of coal and gas outburst (Karaganda coal basin)]. Kaliningrad, KGTU Publ., 2009. 163 p.
  16. Fomenko N.E., Kovalenko A.S. Present day state of methods of surface geophysics at carrying out geological-prospecting works on hard fossil fuels. *Prospect and Protection of Mineral resources*, 2015, no. 1, pp. 33–39. In Rus.
  17. Tailakov O.V., Sokolov S.V., Zastrelov D.N., Smyslov A.I., Yarosh A.S. Obespechenie bezopasnosti ugledobychi na osnove dannyykh nazemnoy seysmorazvedki metodom obshchey glubinnoy tochki [Coal mining safety based on the data of surface seismic prospecting by common depth point method]. *Vestnik nauchnogo tsentra po bezopasnosti rabot v ugolnoy promyshlennosti*, 2015, no. 4, pp. 34–37.
  18. Gulyaev A.O. MOGT-3D seismic survey design. *Prospect and Protection of Mineral resources*, 2014, no. 2, pp. 17–19. In Rus.
  19. Kazantsev Yu. O metodike vydeleniya razryvnykh narusheniy na vremennykh seysmicheskikh razrezakh MOGT [On the method of isolation of breaking disruptions on stacked seismic data of MOGT]. *Geologicheskii sbornik. Informatsionnye materialy*, 2007, no. 6, pp. 79–81.
  20. Zaitsev V.A., Sekretov S.B., Zaitsev A.V. Detailed 3D geological model of the site for experimental work on methane production from coal seams by well UM-1 (Southern Kuzbass). *Mining Informational and analytical bulletin*, 2006, no. 1, pp. 369–379. In Rus.

*Received: 13 June 2018.*

#### Information about the authors

**Aliya Zh. Baikenzhina**, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University; principal geologist, LLP «Azimuth Geology».

УДК 550.41+551.2/.3+549.21

## ГЛУБИННЫЙ ЦИКЛ УГЛЕРОДА И ФОРМИРОВАНИЕ АБИОГЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Сорохтин Николай Олегович<sup>1</sup>,**  
nsorokhtin@ocean.ru

**Лобковский Леопольд Исаевич<sup>1,4</sup>,**  
llobkovsky@ocean.ru

**Семилетов Игорь Петрович<sup>2,3</sup>,**  
ipsemiletov@alaska.edu

<sup>1</sup> Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН,  
Россия, 117997, г. Москва, Нахимовский проспект, 36.

<sup>2</sup> Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,  
Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43.

<sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

<sup>4</sup> Московский физико-технический институт,  
Россия, 141701, г. Долгопрудный, Научный переулок, 4, УЛК2.

**Актуальность.** Выявление механизмов метаморфической трансформации углерода в конвергентных и дивергентных областях Земли, оценка масштабов глубинного переноса и влияние на процессы генерации абиогенных углеводородов в зонах тектонической разгрузки являются одними из наиболее актуальных задач современной геологии.

**Цель** исследования заключается в описании процессов многостадийного и полициклического преобразования и переноса углерода в коре и мантии. Затянутые в зонах поддвига плит осадки разрушаются, трансформируются и преобразуются метаморфическими процессами. Часть вновь сформированных углеродистых соединений переносится конвективными течениями мантии в рифтовые зоны срединно-океанических хребтов, выносятся на поверхность, разлагаются в присутствии воды и образуют широкий спектр углеводородов и углекислого газа. Там они снова отлагаются на морском дне в виде осадков, образуя карбонатные и углеродсодержащие структурно-вещественные комплексы.

**Результаты.** Определено, что проявление многоступенчатого механизма физико-химических преобразований в коромантийных областях Земли приводит к тому, что биогенные углеводородные соединения приобретают черты абиогенного происхождения. Выявленный коромантийный цикл углерода является частью глобального процесса циклического переноса углерода из атмосферы в мантию и обратно. Масштабы его проявления, скорее всего, не столь широки, а многочисленные мелкие (мм и доли мм) частицы экзогенного вещества и рассеянного углерода, затянутые в зоны поддвига плит, образуют устойчивый геохимический шлейф коровой направленности в мантии, распространяющийся в плоскости перемещения конвективных потоков. Косвенно о масштабе проявления данного процесса можно судить по объемам дегазации углеводородных и углекислого газов, а также водорода в рифтовых системах земной коры. При этом количество генерируемых углеводородных газов глубинного происхождения не могут формировать крупных газовых и нефтегазовых месторождений, т. к. значительная их часть переносится в атмосферу. Лишь некоторое количество соединений может отлагаться в океанических осадках и формировать в них залежи газогидратов.

### **Ключевые слова:**

Цикл углерода, зоны субдукции, рифтовые зоны, абиогенные углеводороды, коромантийный перенос, геохимия углерода.

### **Введение**

Эволюция океанов тесно связана с процессами конвейерного обогащения земной коры многими химическими элементами и соединениями, которые накапливаются на ее поверхности в конвергентных и дивергентных областях Земли. Исследования геохимического цикла углерода между различными резервуарами традиционно описывают явления его трансформации в коре, гидросфере и атмосфере, при которой важную роль играют живые организмы [1–4]. Подробно рассматривались также вопросы поведения изотопов этого элемента в геохимическом цикле [5]. Рядом исследователей [6–8] был предложен интересный и неоднозначный вариант природы геохимического цикла углерода с привлечением экспериментальных данных о возможных мантийных потоках и резервуарах

углерода, предполагающий значительную подпитку из контактовых зон ядра и нижней мантии Земли за счет его выноса восходящими плюмами в присутствии воды и кислорода.

Проведенные нами исследования закономерностей коромантийного взаимодействия слагающих данные геосферы структурно-вещественных комплексов позволило обосновать наличие глубинной ветви геохимического цикла углерода без привлечения механизмов его генерации во внешнем ядре и нижней мантии, а также без существенного количества воды и кислорода в последней. Основным поставщиком углерода, формирующего его коромантийную ветвь в глобальном цикле, являются отлагающиеся на морском дне осадочные комплексы. Они содержат большое количество соединений данного элемента и представлены карбонатными



осадками биогенного и хемогенного происхождения, а также органическим веществом из пелагических и терригенных отложений и углеродистых сланцев, сносимых с окраин континентов. Затянутые в зоны поддвига плит, эти комплексы претерпевают ряд изменений и погружаются в подлитосферную мантию, где практически полностью разрушаются, переплавляются и в основном выносятся вверх в виде магм и флюидных растворов. Часть соединений углерода и его мономинеральная фракция капсулируются, достигают уровней подлитосферной мантии и переносятся верхнемантийными конвективными течениями в области разгрузки под рифтовыми зонами литосферных плит, где в виде новых соединений снова попадают в гидросферу Земли (рис. 1).

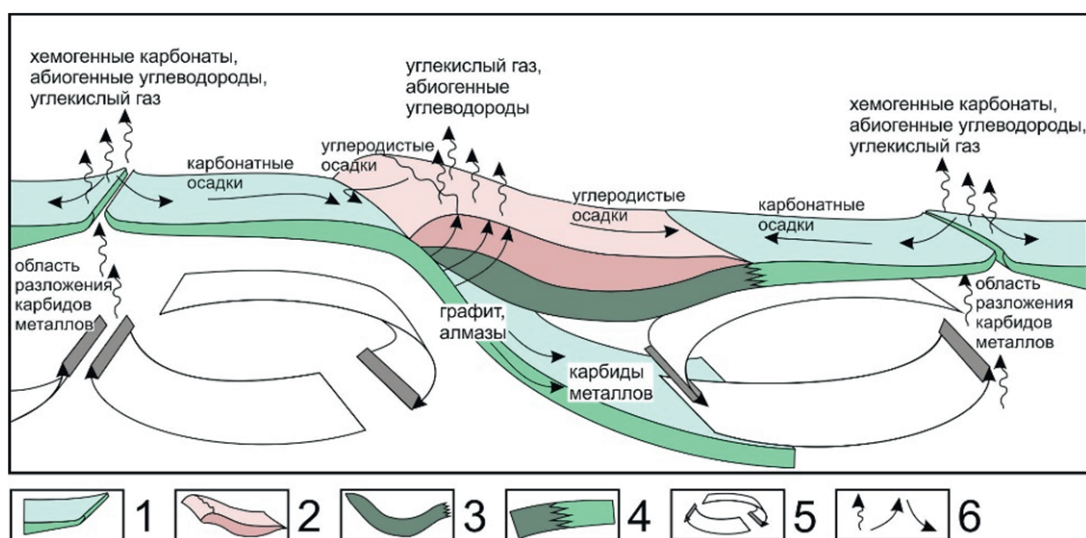
В работе рассмотрен механизм многоступенчатой трансформации углеродистых соединений и переход органического углерода в неорганический и обратно. Это позволяет рассматривать коромантийную ветвь глобального цикла углерода как движение и трансформацию экзогенного углерода в природе без добавления мантийной составляющей данного компонента.

#### Термодинамические условия в зонах поддвига плит

Происходящие в зонах поддвига плит процессы дегидратации и анатексиса океанической коры развиваются по достаточно сложной многоступенчатой схеме. Все стадии ее преобразования до конца еще не выяснены, однако общую направленность процессов можно представить уже сегодня. Пространственно-временная изменчивость метаморфических преобразований заключается в том, что породные ассоциации поддвигаемой океанической литосферной плиты испытывают прогрессивный метаморфизм в зоне контакта с надвигающей

континентом. При этом они последовательно проходят стадии преобразования от нижних ступеней к высшим. Формирующийся в этих условиях минерализованный и газонасыщенный флюид перемещается вверх по разломам и, остывая, вызывает ретроградные контактово-метасоматические изменения окружающих горных пород. Многочисленные протрузии ультраосновного состава и офиолиты, пройдя пик изменений, также испытывают ретроградные процессы. Наряду с этим осадочные толщи окраины континента сносятся в океан, смешиваются с пелагическими осадками и совместно с ними затачиваются в зону поддвига плит. Терригенные осадки существенно увеличивают приток углерода в общий баланс и испытывают прогрессивный метаморфизм, омываясь насыщенными гидротермальными растворами. В процессе метаморфических преобразований пород океанической коры оливин, энстатит, магнетит и другие ее тугоплавкие минералы, а также гранаты, возникающие на глубинах эклогитового перехода, в большинстве своем удаляются из системы вместе с погружающейся в мантию литосферной плитой. При этом водные флюиды, кремнезем и литофильные соединения ассимилируются формирующимися в зонах поддвига плит силикатными расплавами и преимущественно отжимаются вверх.

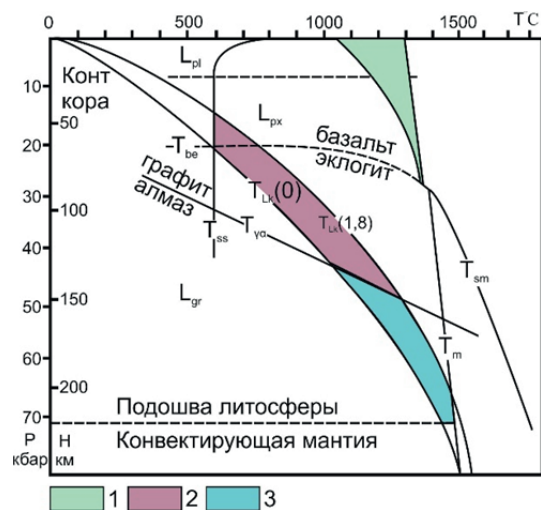
Плавление осадков и осадочных пород в зонах субдукции происходит в основном за счет диссипации энергии вязкого трения внутри толщ, а также трения на контакте литосферных плит. К этому добавляется величина глубинного теплового потока, пронизывающего континентальные литосферные плиты, а также снижающая температуру плавления насыщенность толщ водой. Все это позволяет предположить, что температура в зазоре между



**Рис. 1.** Коромантийный цикл углерода в океане: 1 – океаническая литосфера, 2 – континентальная кора, 3 – подкоровая литосфера континента, 4 – зона перехода подкоровой литосферы континента к литосфере океанического типа, 5 – направление конвективных течений в верхней мантии, 6 – направление миграции соединений углерода

**Fig. 1.** Carbon crust-mantle cycle in the ocean: 1 is the oceanic lithosphere, 2 is the continental crust, 3 is the subcore continent lithosphere, 4 is the transition zone of the subcore lithosphere of the continent to the oceanic type lithosphere, 5 is the direction of the convection flows in the upper mantle, 6 is the direction of carbon compound migration

плитами примерно соответствует геотерме континентальной плиты или чуть выше нее. Следовательно, попавшие в зону субдукции образования начинают плавиться только на тех глубинах, где геотерма континентальной плиты пересекается с температурой плавления осадков (рис. 2). При этом температура плавления большинства силикатов в присутствии воды с повышением давления до 5–10 кбар резко снижается до 600–700 °С [9]. Аналогичным образом ведут себя водонасыщенные карбонаты [10] и многие другие соединения. Отмеченные закономерности позволяют заключить, что алюмосиликатные водонасыщенные осадки начинают плавиться уже на глубинах около 50–70 км, а карбонатные – около 80 км.



**Рис. 2.** Термодинамические условия выплавления щелочно-ультраосновных и кимберлитовых магм [11]: 1 – область существования ювенильных мантийных (базальтовых) расплавов; 2 – область существования щелочно-ультраосновных и щелочно-карбонатитовых расплавов; 3 – область существования алмазоносных глубинных расплавов лампроитов, кимберлитов и кальциевых карбонатитов;  $T_m$  – температура мантии;  $T_{sm}$  – температура солидуса мантийного вещества;  $T_{be}$  – температура перехода базальт–эклогит;  $T_{yc}$  – температура перехода графит–алмаз;  $T_{yc}(0)$  – современная континентальная геотерма;  $T_{yc}(1,8)$  – древняя континентальная геотерма на момент времени 1,8 млрд лет назад;  $L_{pl}$ ,  $L_{px}$  и  $L_{gr}$  – области устойчивого существования плагиоклазовых, пироксеновых и гранатовых лерцолитов;  $T_{ss}$  – температура плавления водонасыщенных осадков

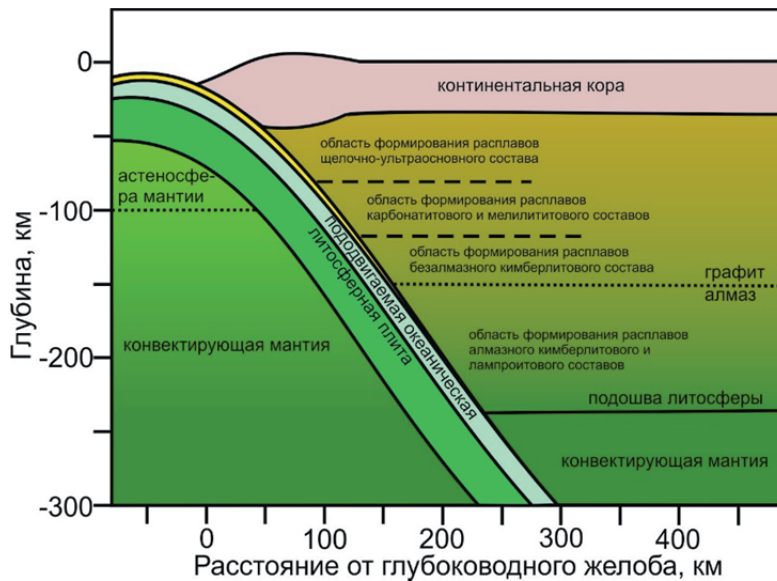
**Fig. 2.** Thermodynamic conditions of melting alkali-ultramafic and kimberlite magmas [11]: 1 is the area of juvenile mantle (basalt) melts existence; 2 is the area of alkali-ultramafic and alkali-carbonatite melts existence; 3 is the area of existence of diamond bearing depth melts of lamproites, kimberlites and calcium carbonatites;  $T_m$  is the mantle temperature;  $T_{sm}$  is the temperature of the mantle matter solidus;  $T_{be}$  is the basalt–eclogite transition temperature;  $T_{yc}$  is the graphite–diamond transition temperature;  $T_{yc}(0)$  is the current continental geotherm;  $T_{yc}(1,8)$  is the ancient continental geotherm (1,8 BY ago);  $L_{pl}$ ,  $L_{px}$  and  $L_{gr}$  are the areas of existence of plagioclase, pyroxene and garnet lherzolites stable;  $T_{ss}$  is the melting temperature of water-saturated sediments

Глубже критического уровня пересечения континентальной геотермы с кривой начала плавления осадочного вещества степень плавления осадочных пород резко возрастает. Поэтому на больших глубинах должна происходить дифференциация образовавшихся расплавов и их разделение по плотности. При этом тяжелые железистые и сульфидные фракции уходят вниз и, в конце концов, погружаясь в глубины конвектирующей мантии, постепенно ассимилируются ее веществом. Легкие же фракции, состоящие из отделившихся флюидов, карбонатных и силикатных расплавов, не имеют возможности подняться вверх и накапливаются (консервируются) в нижних горизонтах континентальных плит (рис. 3, 4), постепенно формируя там очаги щелочно-ультраосновных, карбонатитовых и лампроит-кимберлитовых магм.

В зоне перехода от подошвы континентальной литосферы к конвектирующей мантии, при схожих химических параметрах среды, не наблюдается сколь-нибудь значимых скачков температуры и плотности. Данная граница скорее маркирует фазовый переход мантийного вещества из жесткого состояния в пластичное. Следует ожидать, что в этой зоне процессы дегидратации океанической коры и фрагментов осадочных толщ протекают не в полной мере, поэтому оставшаяся часть воды, углерода, углекислого газа и некоторых других летучих компонентов может погружаться в конвектирующую мантию.

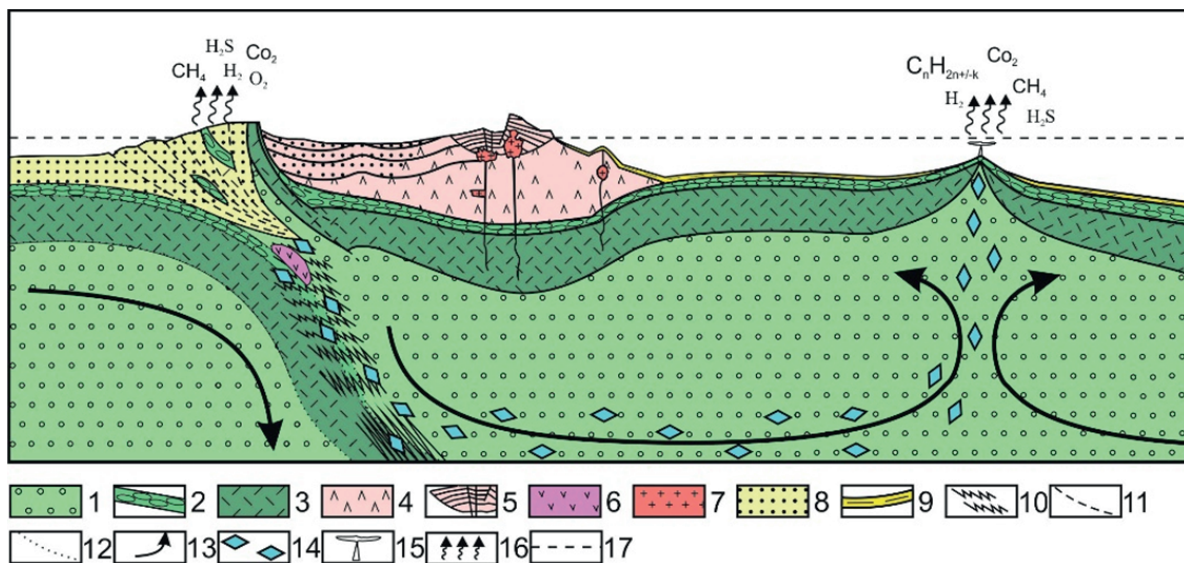
Затягивание в зону субдукции углеродсодержащих соединений приводит к процессу их многоступенчатого разложения и трансформации, а также к выделению мономинерального углерода. На глубинах около 120–150 км наблюдается фазовый переход от графита к алмазу, ниже которого располагается область устойчивости последнего. Именно на таких глубинах кристаллизуются алмазы и возникают характерные минеральные ассоциации в эклогитах и гранатовых перидотитах алмаз-пироповой фации глубинности [12]. С другой стороны, известно [13], что на глубинах около 350 км ромбический оливин должен переходить в более плотную кубическую модификацию (шпинелевую фазу) – рингвудит. Однако этот минерал еще нигде не встречался в кимберлитах или алмазных включениях, что, по-видимому, ограничивает максимальную глубину формирования алмазоносных пород 300 км [14] (рис. 2). Обобщая эти данные, удалось более или менее уверенно очертить область равновесного существования в мантии алмазоносных эклогитов и гранатовых лерцолитов [12, 14, 15]. Она оказалась достаточно широкой. При давлении (P) около 50 кбар температурный диапазон составляет 1120–1380 °С, а при 70 кб – 1300–1500 °С. Для гранатовых лерцолитов эта область не менее широкая и ограничена температурами 900–1400 °С (рис. 2).

Приведенные данные позволяют предположить, что на глубинах, превышающих 250–300 км, углерод снова переходит в фазу графита и, попадая в



**Рис. 3.** Затягивание осадочных комплексов океанической коры в зону поддвига плит на большие глубины (до 250 км) и положение областей формирования расплавов глубинных пород

**Fig. 3.** Pulling oceanic crust sedimentary complexes in the plate subduction zone to great depths (up to 250 km) and position of depth rocks melt formation areas



**Рис. 4.** Механизмы генерации углеводородов abiогенного происхождения в конвергентных и дивергентных обстановках: 1 – астеносфера мантии; 2 – кора океанического типа; 3 – океаническая литосфера; 4 – структурно-вещественные комплексы островодужного типа; 5 – осадочно-вулканогенные комплексы кольдерного типа; 6 – глубинные очаги плавления карбонатитовых и кимберлитовых магм; 7 – гранитоидные интрузии; 8, 9 – осадочные комплексы: 8 – нерасчлененные комплексы осадков океанического и островодужного типов, 9 – океанические осадки; 10 – зона максимального проявления стресс-метаморфизма; 11 – генерализованные тектонические нарушения; 12 – зона частичной дезинтеграции субдицирующей литосферной плиты; 13 – направление конвективных течений в мантии; 14 – закапсулированные твердые и газово-жидкие включения дезинтегрированных пород корового состава; 15 – гидротермальные постройки на морском дне; 16 – направление дегазации химических соединений; 17 – уровень океана

**Fig. 4.** Mechanisms of generation of biogenic origin hydrocarbons under convergent and divergent conditions: 1 is the mantle asthenosphere; 2 is the oceanic type crust; 3 is the oceanic lithosphere; 4 are the island arc type structural-material complexes; 5 are the caldera type sedimentary-volcanogenic complexes; 6 are the depth foci of melting carbonatite and kimberlite magmas; 7 are the granitoid intrusions; 8, 9 are the sedimentary complexes: 8 are the unsubdivided sediment complexes of the oceanic and island arc types, 9 are the oceanic sediments; 10 is the zone of maximum stress-metamorphism manifestation; 11 are the generalized faults; 12 is the zone of partial disintegration of subducting lithospheric plate; 13 is the direction of convection currents in the mantle; 14 are the capsulated solid and gas-liquid inclusions of crustal-composition disintegrated rocks; 15 are the hydrothermal buildups on the seafloor; 16 is the direction of chemical compounds degassing; 17 is the ocean level



область устойчивости карбидов металлов, образует с ними разнообразные соединения. В природе известно небольшое количество минералов-карбидов, которые встречаются в метеоритах, кимберлитах, метаморфизованных ультраосновных породах и в шунгитах. Наиболее известными являются когенит ((Fe,Ni,Co)<sub>3</sub>C), муассанит (SiC), танталкарбид ((Ta, Nb)C), ниобокарбид ((Nb, Ta)C), хамрабаевит ((Ti, V, Fe)C), а также соединения ванадия (V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> и V<sub>2</sub>C) и хрома (Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>). Столь ограниченное количество минералов карбидов металлов объясняется их глубинным происхождением и склонностью к разложению в низких термобарических условиях и в присутствии воды. Скорее всего, в верхней мантии минералы карбидов металлов имеют более широкое распространение и, следовательно, могут существовать карбиды кальция, алюминия, марганца, железа и ряда других.

### Углерод в зонах субдукции

Все химические реакции в зонах поддвига плит необратимы, проходят с поглощением или выделением тепла и в разных окислительно-восстановительных условиях. В реализации всех перечисленных процессов важную роль играет геологическое время, приводящее, в конечном итоге, физико-химические параметры развития складчатой системы в равновесное состояние.

Современные осадочные толщи на морском дне содержат до 20–40 % воды, а диагенетированные разности содержание падает до 10–15 %. При этом в глинистых породах образуются гидрослюда – иллит, смектит, монтмориллонит, каолин и диаспор. Содержится в них и большое количество органического вещества (0,5–1,0 %).

На ранней стадии метаморфических преобразований затягиваемые в зону субдукции осадки и осадочные породы претерпевают процессы их интенсивной дегидратации. Вначале теряется поровая (свободная) вода, затем кристаллизационная, после чего в них развивается сложный ряд эндотермических (связанных с поглощением тепла) метаморфических преобразований, сопровождаемых освобождением воды, CO<sub>2</sub>, кремнезема, щелочей (особенно калия) и литофильных элементов. В зонах проявления максимальных сжатий породы уплотняются и частично запечатывают образующиеся растворы, создавая высокое давление флюида и расширяя поле устойчивости водосодержащих минералов.

Большая часть образующихся таким образом флюидных потоков перемещается снизу вверх и в сторону, перпендикулярно длинной оси складчатости из области высоких давлений в зоны тектонической тени. При существовании тангенциального градиента давления в проницаемой среде всегда будет наблюдаться их движение и переход из одной метаморфической фации в другую (рис. 5). В приведенной схеме удачно отражена специфика соотношения полей метаморфических фаций, где разделяющие их зоны являются обла-

стями перехода от одной фации к другой. Именно в этих зонах на границах полей устойчивости начинаются и интенсивно протекают процессы перекристаллизации минеральных фаз. Анализируя приведенную схему, можно сделать еще один очень важный геодинамический вывод. На больших глубинах, в зонах субдукции, стирается грань контакта литосферных плит, минеральные ассоциации пребывают в условиях физико-химического равновесия, а флюидная фаза приобретает черты сверхкритической жидкости. Возникает данный эффект, прежде всего, благодаря близости химического состава вещества третьего слоя океанической и подкоровой континентальной литосфер. В результате этого погружающаяся в мантию деградирующая океаническая кора, совместно с остатками осадочного чехла, оказывается зажатой между однородными комплексами мантийного состава.

Данный процесс неизбежно приводит к разобщению и изоляции крупных и мелких объемов вещества, капсулированию коровых расплавов, метаморфизованных коровых пород, рассеянного вещества, флюидных растворов и газовой-жидких включений. При этом в подлитосферной мантии газовой-жидкие включения становятся сверхкритическим флюидом и характеризуются исчезновением различий между этими двумя фазами. В условиях вязкого течения среды «капсулы» переносятся в конвектирующую мантию и разносятся на большие расстояния, отрываясь от погружающейся к ядру литосферной плиты или совместно перемещаясь в область восходящего конвективного потока в случае ее выполаживания (рис. 4).

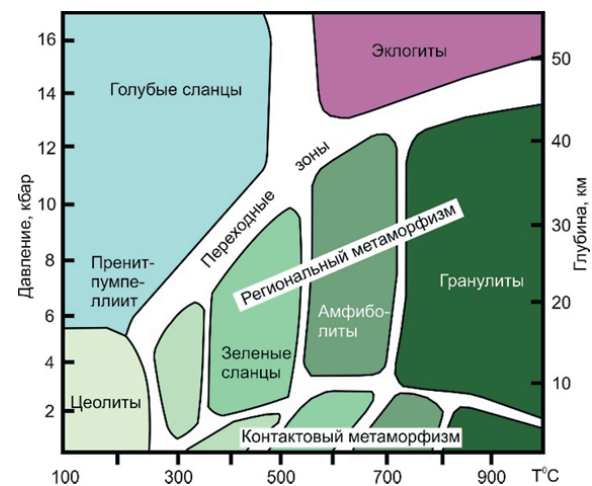


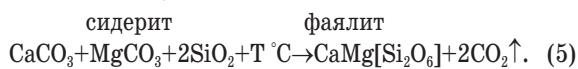
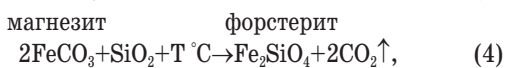
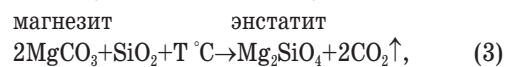
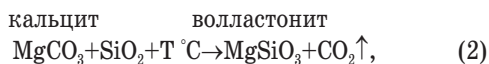
Рис. 5. Схема распределения метаморфических фаций в координатах PT, по [16]

Fig. 5. Metamorphic facies distribution diagram in PT coordinates, after [16]

Образование гидротермальных растворов тесно связано с процессами прогрессивного стрессметаморфизма и перегрева водонасыщенной системы горных пород. Попадающие в зону поддвига плит карбонаты трансформируются и разрушаются с



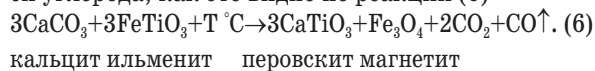
выделением  $\text{CO}_2$ . Это приводит к связыванию одних оснований в силикатных фазах, а других – в карбонатах. Так, теплота образования сидерита из составляющих его окислов равна 22,3 ккал/моль, магнезита – 23 ккал/моль, а кальцита – 42,6 ккал/моль [11]. Отсюда следует, что прямая диссоциация карбонатов могла происходить только в горячих участках зон поддвига плит: сидерита и магнезита на глубинах около 80–100 км, а кальцита – на глубинах, превышающих 150 км, т. е. только в областях плавления попавших в зоны субдукции водонасыщенных осадков. Все приведенные ниже реакции являются эндотермическими:



кальцит магнезит диопсид

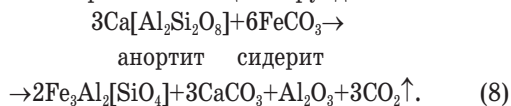
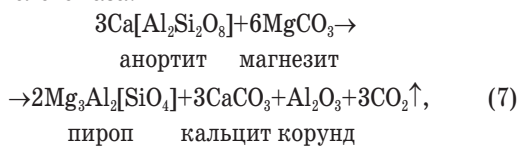
Освобождающийся по реакциям (1)–(5) диоксид углерода растворялся в образующихся расплавах и входил в водно-углекислотный флюид.

В условиях высоких давлений (40–50 кбар), характерных для нижних частей континентальных плит, распад карбонатов, по-видимому, должен сопровождаться окислением двухвалентного железа с образованием плотных кристаллических структур магнетита и восстановлением  $\text{CO}_2$  до окиси углерода, как это видно по реакции (6)

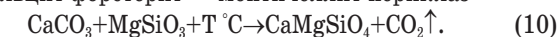
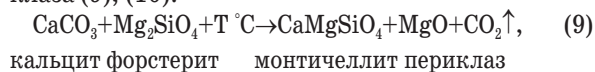


кальцит ильменит перовскит магнетит

На еще больших глубинах происходит образование гранатов, корунда и кальцита, с выделением углекислого газа:

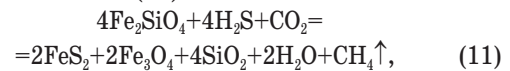


Помимо обменных реакций (6)–(8), при еще больших температурах и давлениях, возможно, происходит и распад карбонатов в присутствии оливина или пироксена с выделением свободной углекислоты, образованием монтichelлита и периклаза (9), (10):

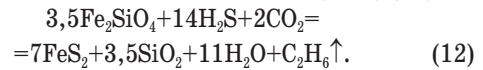


кальцит энстатит монтichelлит

По данным [17] в присутствии углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) и сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) оливин (фаялит) образует марказит ( $\text{FeS}_2$ ), магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), кварц, воду и abiогенный метан (11):



и даже более тяжелые углеводороды (этан) (12):

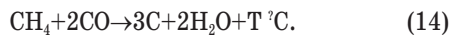
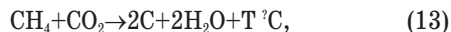


На глубинах более 120–150 км алмазы образуются путем восстановления углерода по реакциям взаимодействия окиси углерода и углекислого газа с метаном или другими углеводородами органического и abiогенного происхождения, затянутыми по зонам субдукции вместе с осадками на большие глубины. Известно, что океанские и сносимые с окраин континента осадки и осадочные породы часто содержат повышенные концентрации органического вещества. Попадая в зоны поддвига плит, органическое вещество подвергается термолитизу и гидролитизу, а также быстро проходит все стадии преобразования в углеводороды, нитраты и соединения аммония. Часть из этих подвижных соединений вместе с поровыми водами выжимается из зон поддвига плит еще на самых верхних ее горизонтах. Но какая-то их доля вместе с терригенными породами продолжает путь в глубины мантии. В современных зонах субдукции, где водонасыщенные силикатные расплавы легко выводятся из зон трения плит, температура магмаобразования в них быстро поднимается до уровня плавления базальтов. Поэтому углеводороды по таким зонам не могут проникать глубоко в мантию, поскольку еще задолго до этого они должны практически полностью диссоциировать с образованием рассеянного графита.

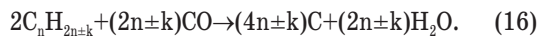
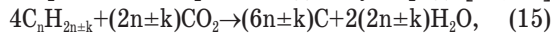
Известно [18], что устойчивость всех без исключения углеводородов существенно уменьшается с повышением температуры и давления. Происходит это за счет разрыва углеродных связей в длинных цепях сложных углеводородных молекул. В результате такого крекинг-процесса в системе постепенно уменьшается содержание углеводородов сложного состава и возрастает концентрация простых углеводородов. Наибольшей устойчивостью обладает метан, выдерживающий нагревы (при обычных давлениях) до 1200 °C. Поэтому при достаточно длительной реакции в условиях высоких температур и давлений, в конце концов, все органическое вещество может превращаться в метан, водород и свободный углерод. Однако температурное разрушение углеводородов – эндотермический процесс, и не может привести к образованию кристаллических фаз углерода. Освобождающийся углерод остается распыленным.

Для образования же кристаллических форм углерода необходимо, чтобы он освобождался благодаря экзотермической реакции, приводящей к снижению внутренней энергии системы. Таким условиям удовлетворяют реакции соединения

углеводородов с окисью углерода и углекислым газом, протекающие с выделением энергии, например [19]:



В общем случае образование алмазов можно объяснить реакциями взаимодействия углеводородов широкого спектра с оксидами углерода [19, 20]



Углекислый газ должен освобождаться за счет термической диссоциации карбонатов в горячих частях зоны поддвига плит по эндотермическим реакциям типа (1)–(5). Окись же углерода, возможно, генерируется и по экзотермической реакции при окислении, например, вюститита до стехиометрии магнетита (17):



вюстит магнетит

Помимо углеводородов чисто органического происхождения в образовании алмазов может принимать участие и abiогенный метан, образующийся, например, по реакциям (43), (45). Данные реакции становятся возможными ввиду многостадийности процесса дегидратации и гидратации в зоне субдукции. Процессы гидратации ультраосновных пород наиболее характерны для условий рифтогенеза, поэтому перечисленные химические реакции будут рассмотрены ниже.

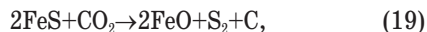
При освобождении водорода и его соединении с углекислым газом реакцию образования мономинерального углерода можно записать в форме:



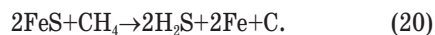
Реакции типа (13)–(16), (18) протекают с выделением энергии, и поэтому могут приводить к кристаллизации углерода (при умеренных давлениях – графита, при высоких – алмаза, а в надкритических условиях снова рассеянного графита).

В качестве иллюстрации, легко рассчитать по энтальпии образования химических соединений [21], что в нормальных РТ условиях по реакции (13) соединения метана с углекислым газом выделяется 24,6 ккал/моль энергии, а по реакции (14) соединения  $\text{CH}_4$  с  $\text{CO}$  заметно больше – 65,9 ккал/моль. При больших давлениях и температурах это отношение может оказаться несколько иным, но всегда энтальпия образования  $\Delta H_f^0$  продуктов реакции по первой схеме будет ниже, чем по второй (т. к.  $\Delta H_f^0 < 0$ ). Отсюда следует, что из газовой смеси  $\text{CO} + \text{CO}_2$  в реакцию кристаллизации углерода, прежде всего, будет поступать  $\text{CO}$  и лишь затем  $\text{CO}_2$ .

Часто в алмазах можно встретить включения сульфидов, особенно пирротина, что делает возможной следующую реакцию освобождения углерода:



или



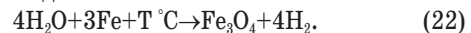
Важную роль в данном процессе играет также и азот, который в избытке находится в гидротермальных и пневматолитовых растворах:



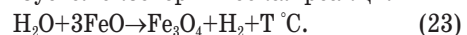
Однако реакции (19)–(21) являются эндотермическими и могут привести только лишь к появлению рассеянного углерода. К тому же, при высоких температурах аммиак неустойчив и, скорее всего, распадется на азот и водород, которые затем поступят во флюид. В дальнейшем часть азота сорбируется растущими кристаллами алмаза и входит в его кристаллическую решетку, но большая часть, вероятно, сохраняется во флюиде.

Помимо углеводородов чисто органического происхождения в кимберлитах, эклогитах и гранатовых перидотитах, сформировавшихся из пород океанской коры, могут возникать простейшие углеводороды abiогенного типа и, особенно, метан. Образуюсь за счет биогенного вещества и претерпев ряд физико-химических преобразований, они по сути своего формирования и некоторым характеристикам являются уже abiогенными. Таким образом, происходит стирание грани между биогенной и abiогенной природой углеводородов. Все они формируются за счет экзогенного вещества.

Для образования метана необходимо существование количества водорода, который можно получить при диссоциации воды на железе. Эта реакция (22) идет с поглощением тепла и в присутствии водного флюида:



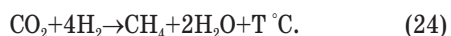
Благодаря окислению двухвалентного (силикатного) железа до стехиометрии магнетита, наоборот, реализуется экзотермическая реакция



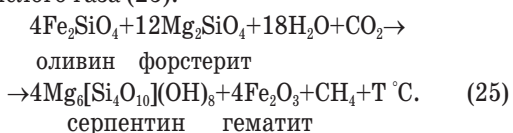
Так как последняя реакция идет с выделением тепла, следовательно, она более предпочтительна, и свободный водород в областях алмазообразования, скорее всего, образуется по реакции (23). Не следует забывать, что магнетит является шпинелевой фазой окислов железа и, следовательно, наиболее устойчив в условиях повышенных давлений. Не исключено поэтому, что часть реакционных камер магнетита вокруг кристаллов оливина и других железистых силикатов образовывается именно таким путем.

Синтез метана происходит по экзотермическим реакциям путем простого соединения  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  с водородом или водой. В присутствии катализаторов, например, никеля, карбоната никеля или самородного железа, реакции эти значительно ускоряются и начинают протекать уже начиная с 250–400 °C (правда, при нормальных давлениях). Все эти реакции сопровождаются выделением тепла, поэтому есть основания ожидать, что при более высоких РТ условиях, характерных для зон поддвига плит, они способны протекать и без катализатора (24):

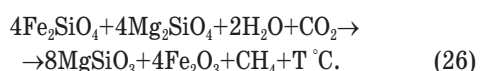




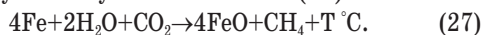
При сравнительно низких температурах зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фаций метаморфизма (до 400–500 °С) abiогенный синтез метана может происходить по реакции серпентинизации железосодержащих оливинов в присутствии углекислого газа (25):



При более высоких температурах (более 660–700 °С) эта реакция, по-видимому, протекает как побочная при формировании метасоматических кристаллов пироксенов (клиноэнстатита) (26):



Кроме того, abiогенный метан может генерироваться и при прямом окислении самородного железа в присутствии углекислого газа (27):



Рассматривая приведенные реакции выделения метана, не следует забывать, что изотопы углерода легко фракционируют между  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . В abiогенном метане, как и в метане органического происхождения, всегда преимущественно концентрируется легкий изотоп углерода  $^{12}\text{C}$ .

В дополнение к сказанному можно добавить, что в работах [22, 23] была экспериментально доказана возможность формирования сложных углеводородов, вплоть до  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  с использованием твердого оксида железа, мрамора и воды. Данная реакция становится возможной при температуре 1500 °С и давлении выше 30 кбар, что соответствует глубинам более 100 км.

Отмеченные здесь и некоторые другие обменные реакции между углеродом и водородсодержащими соединениями должны приводить к формированию сложного состава флюидной фазы кимберлитов. Особо интересны в этом отношении газожидкие включения в алмазах, сохранивших в запечатанном состоянии составы тех флюидов, из которых они в свое время кристаллизовались. Проведенные [24] исследования составов этих включений показали, что в них содержится от 10 до 60 %  $\text{H}_2\text{O}$ ; от 2 до 50 %  $\text{H}_2$ ; от 1 до 12 %  $\text{CH}_4$ ; от 2 до 20 %  $\text{CO}_2$ ; от 0 до 45 %  $\text{CO}$ ; от 2 до 38 %  $\text{N}_2$ ; около 0,5–1,2 %  $\text{Ar}$ . Кроме того, оказалось, что в этих включениях встречается около 0,5 % этилена ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) и от 0,05 до 3 % этилового спирта ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Свободный кислород в таких включениях нигде не обнаружен, что подтверждает восстановительные условия образования алмазов. Весь этот специфический набор газов, по нашему мнению, практически однозначно свидетельствует о преимущественно экзогенном происхождении флюидной фазы, из которой кристаллизовались алмазы в кимберлитах.

Таким образом, необходимые для образования алмазов углеводороды могли поступать в кимбер-

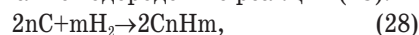
литы как за счет термолитиза органических веществ, затаянутых вместе с карбонатными осадками и терригенными породами в зоны поддвига плит, так и благодаря восстановлению углекислого газа при окислении железа и железосодержащих силикатов. Из этого следует, что весь углерод в алмазах имеет экзогенное происхождение. Для многих зерен алмазов характерны заметные (до 0,25 %) примеси азота, входящего непосредственно в кристаллическую решетку этого минерала [14, 25]. Как и углерод, этот элемент попадает в алмазы из флюидной фазы глубинных сегментов зоны субдукции сформированной за счет плавления затаянутых туда пелагических осадков.

Помимо газожидких включений, в кристаллах алмазов часто встречаются и твердые включения глубинных минеральных ассоциаций, среди которых доминируют сульфиды, но встречается оливин, серпентин, флогопит, омфациит, пироп, альмандин, магнетит, вюстит, самородное железо, хромит и некоторые другие минералы. Практически все твердые включения в алмазах представляют собой минеральные фазы высокого давления эклогитового или перидотитового парагенезиса.

При рассмотрении условий образования алмазов, возникает закономерный вопрос, почему этот исключительно редкий акцессорный минерал в условиях избытка исходных углеродсодержащих соединений ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ ) не становится породообразующим? Объяснение этому можно дать двойное. Во-первых, в перегретом и, по-видимому, исключительно жидком кимберлитовом расплаве алмаз, как более тяжелая фракция (с плотностью около 4 г/см<sup>3</sup>), должен тонуть в очаге кимберлитовой магмы и попадать на подлитосферные уровни мантии. В этих областях алмаз снова переходит в графит, связывается с металлами и формирует целый ряд соединений карбида металлов, которые затем разносятся конвективными течениями по всей мантии. Во-вторых, не исключено, что алмаз кристаллизуется в основном по реакции (14), а количество окиси углерода в системе ограничено. Этим же, вероятно, можно объяснить и чрезвычайную медленность процесса образования алмазов, успевших за время жизни очагов кимберлитовых магм (т. е. за 1–2 млрд лет) сформироваться лишь в небольшие кристаллы и кристаллики.

Погружаясь в конвектирующую мантию, углерод и некоторые закапсулированные твердые минеральные соединения и газожидкие включения деградировавших осадочных комплексов не образуют крупных скоплений. Скорее всего, это многочисленные, но мелкие (мм и доли мм) рассеянные частицы вещества, образующие устойчивый геохимический шлейф коровой направленности в мантии, распространяющийся в плоскости перемещения конвективных потоков.

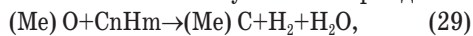
На глубинах около 200–300 км углерод может взаимодействовать с водородом по реакции (28):



где показатели  $n$  и  $m$  являются коэффициентами.

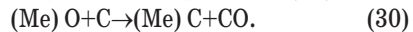


Возможно, благодаря именно этой реакции в алмазах встречаются жидкие включения сложных углеводородов, вплоть до спирта. Далее полученные соединения вступают в реакцию (29) с окислами различных металлов с получением карбидов:

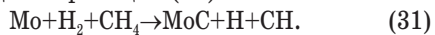


где (Me) – металл.

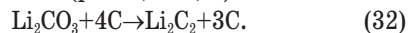
Восстановление окислов металлов углеродом с образованием карбидов в условиях дефицита кислорода может протекать по реакции (30):



Например, при температурах 700–800 °C образование карбида молибдена в присутствии метана и водорода идет по реакции (31):



В близком температурном диапазоне может формироваться карбид лития за счет его спекания с кальцитом (32), который в избытке присутствует в зоне поддвига плит (реакции 7, 8).



При температурах выше 900 °C углерод образует с железом твердый раствор с образованием карбида железа ( $Fe_3C$  и  $Fe_2C$ ) (33).



В породах мантийного состава в присутствии углерода происходит восстановление железа и образование его теллурической фазы. В близких условиях формируется и когенит ( $(FeNiCo)_3C$ ).

#### Углерод в рифтовых зонах

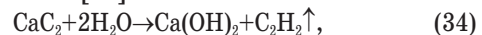
В процессе раздвижения литосферных плит в океанических рифтовых системах возникают открытые трещины, через которые из мантии на поверхность поднимаются базальтовые расплавы. Перекрытая толщей воды океаническая литосфера гидратируется, а в нижних ее горизонтах формируется серпентинитовый слой за счет перекристаллизации оливинсодержащих ультраосновных пород. Глубина проникновения океанской воды ограничивается литостатическим давлением и составляет около 2,3 кбар. Глубже этой отметки серпентин становится настолько пластичным, что залечивает все возникающие в толще литосферы трещины и не позволяет воде проникать глубже [26–30]. Выше все структурно-вещественные комплексы океанской литосферы оказываются существенно гидратированными и содержат в гидросиликатах не менее 5 % связанной воды от общей массы. В серпентинитах при этом содержится не менее 10–11 % связанной воды.

Широко развитые на морском дне гидротермальные системы рифтовых зон выносят в гидросферу огромное количество эндогенного вещества [31, 32], которое генерируется в океанической литосфере и верхней мантии. В результате этого выносятся кремнезем, кальций, магний, марганец, сульфиды металлов, метан, карбонаты, сульфаты и многие другие соединения. В депрессионных структурах на севере хребта Хуан-де-Фука в Тихом океане описаны проявления метана ( $CH_4$ ), этана ( $C_2H_6$ ), пропана ( $C_3H_8$ ), бутана ( $C_4H_{10}$ ), бензола

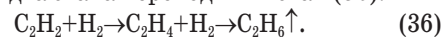
( $C_6H_6$ ) и толуола ( $C_7H_8$ ), которые находятся в ассоциации с  $H_2O$  и  $CO_2$  [17]. В гидротермальных полях Срединно-Атлантического хребта обнаружены выходы углеводородов, представленных метаном ( $CH_4$ ), этаном ( $C_2H_6$ ), этиленом ( $C_2H_4$ ), пропаном ( $C_3H_8$ ) и бутаном ( $C_4H_{10}$ ) [33]. Естественно ожидать, что в мантии не может генерироваться такое разнообразие углеводородов и все они являются продуктами распада корового (экзогенного) вещества или образуются за счет процессов приповерхностного изменения пород мантийного состава.

Генерация углеродистых соединений в рифтовых зонах может происходить двумя основными способами. Первый из них заключается в переносе мантийными конвективными течениями закапсулированных и рассеянных фрагментов соединений и мономинеральных фаз корового вещества из зон субдукции, а второй реализуется благодаря гидратации мантийных пород океанической литосферы и их серпентинизации (рис. 1).

Перемещаясь в подрифтовые зоны над восходящими конвективными потоками мантии карбиды металлов, твердые частицы корового вещества и газовой-жидкие включения достигают уровней гидратации океанской литосферы (рис. 6). Попадая в область устойчивости минерализованных водных флюидов карбиды легко разлагаются с выделением различных углеводородов и гидроокислов металлов. При этом следует отметить, что температура плавления многих соединений углерода с металлами существенно превышает температуру верхней мантии ( $\approx 1300$ – $1600$  °C) и укладывается в диапазон 1000–4000 °C. Этот факт представляется нам крайне важным и указывает на то, что в практически «сухой» мантии соединения карбидов металлов могут находиться в устойчивом равновесном состоянии и сохранять геохимические маркеры своего экзогенного происхождения сколь угодно долго. Например, попадая в приповерхностные зоны рифтов и подвергаясь гидролизу карбиды кальция (34) и натрия (35) разлагаются с выделением ацетилена [29]:

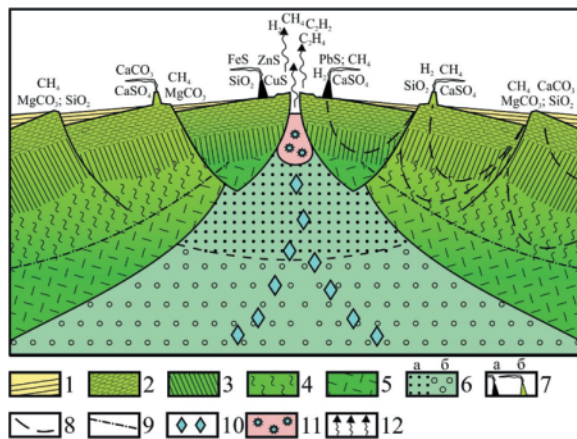


Аналогичные реакции протекают при распаде карбида натрия, калия ( $K_2C_2$ ) и ряда других металлов. В присутствии металлов ацетилен гидрируется и может в два этапа переходить в этан (36):



Следует отметить, что в обычных условиях процесс гидролиза карбидов щелочных металлов протекает исключительно бурно и приводит к взрыву в случае его быстрого попадания в большое количество воды. В геологической же системе данные процессы протекают исключительно медленно (сотни тысяч и миллионы лет), в субсолидусной среде, при относительно высоких давлениях (несколько кбар) и в присутствии незначительных количеств свободной воды, что позволяет быть уверенным в возможности нормального протекания этих химических реакций.

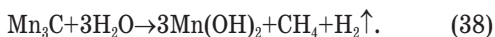
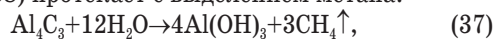




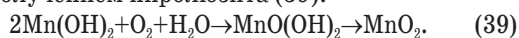
**Рис. 6.** Геохимия гидротермальных процессов и механизмы генерации соединений углерода в рифтовых зонах срединно-океанического хребта: 1 – осадки; 2 – базальты (подушечные лавы); 3 – долеритовые дайки (комплекс дайка в дайке); 4 – серпентинитовый слой; 5 – подкоровый слой литосферы; 6 – мантия: а) магматический очаг под гребнем срединно-океанического хребта, б) астеносфера; 7 – постройки черных (а) и белых (б) «курильщиков»; 8 – направление движения океанических вод в толще океанической коры; 9 – критический уровень устойчивости воды; 10 – карбиды металлов и закапсулированные твердые минеральные соединения и газо-жидкие включения деградированных осадочных комплексов, перенесенных из зоны субдукции; 11 – область разложения карбидов металлов; 12 – дегазация продуктов распада карбидов металлов

**Fig. 6.** Geochemistry of hydrothermal processes and carbon compounds' generation mechanism in rift zones of a mid-oceanic ridge: 1 are the sediments; 2 are the basalts (pillow lavas); 3 are the dolerite dykes (dyke in dykle complex); 4 is the serpentinite layer; 5 is the sub-crustal lithospheric layer; 6 is the mantle: a) magmatic focus under the crest of a mid-oceanic ridge, b) astenosphere; 7 are the black (a) and white (b) «smokers» buildups; 8 is the direction of oceanic water movement in the oceanic crust; 9 is the critical level of water stability; 10 are the metal carbides and encapsulated solid mineral compounds and gas-liquid inclusions of degraded sedimentary complexes brought from the subduction zones; 11 is the area of metal carbide decomposition; 12 is the degassing of metal carbide decomposition products

Так, гидратация карбида алюминия (37) и марганца (38) протекает с выделением метана:

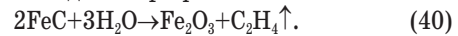


Аналогичным образом протекают и реакции распада карбида бериллия ( $\text{BeC}_2$ ) и лития ( $\text{Li}_2\text{C}_2$ ). Образующийся по реакции (38) гидроксид марганца легко окисляется в присутствии кислорода, который в достаточных количествах присутствует в воде. Реакция происходит по двухступенчатой схеме с получением пиролюзита (39):

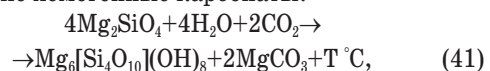


Распад карбида железа сопровождается выделением этилена (40), однако данная реакция, скорее всего, не имеет широкого распространения в

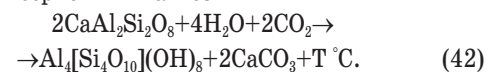
природе ввиду того, что основная масса железа стремится погрузиться в нижние части мантии и не формирует ощутимого количества карбидов, которые затем попадают в рифтовые зоны океана:



Процессы гидратации приповерхностных слоев мантии в рифтовых системах приводят к химическим реакциям перекристаллизации горных пород и формированию карбонатных и кремнеземистых соединений, которые выносятся из глубин океанической коры и отлагаются на морском дне. Все реакции необратимы и протекают с выделением энергии. Основными из них являются реакции гидратации оливинсодержащих пород океанической коры, связывающие углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ) и формирующие хомогенные карбонаты:



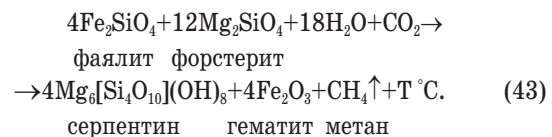
форстерит серпентин магнезит



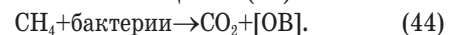
анортит каолин кальцит

Благодаря описанным в данных реакциях процессам в океан постоянно привносится исходный материал для нормальной жизнедеятельности скелетных организмов (кораллов, моллюсков фораминифер и коколитофорид), которые преобразуют растворенные хомогенные карбонаты в породы биогенного происхождения.

При гидратации оливинов в рифтовых зонах, в процессе окисления двухвалентного силикатного железа до трехвалентного состояния, в присутствии углекислого газа образуется abiогенный метан:

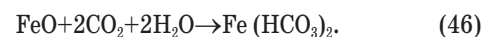
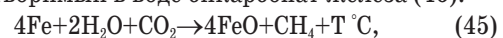


Большая часть образованного метана окисляется (служит пищевой базой) метан-потребляющими бактериями, которые принимают участие в формировании органического вещества (44):



Часть метана переносится в атмосферу, а некоторое количество этих летучих соединений может сохраняться в океанических осадках и формировать в них углеводородные залежи газогидратов [34].

Поднимающееся к поверхности мантийное вещество в незначительных количествах содержит металлическое железо (Fe), которое, окисляясь водой, генерирует abiогенный метан (45), а далее, соединяясь с углекислым газом ( $\text{CO}_2$ ), образует хорошо растворимый в воде бикарбонат железа (46):



### Изотопная геохимия углерода

Рассматривая закономерности геохимических преобразований соединений углерода, стоит напомнить, что, как было показано выше, они имеют изначально экзогенное происхождение, а их изотопный состав зависит от составов участвующих в химических реакциях соединений. В рифтах и зонах поддвига плит изотопная система углерода имеет свои генетические особенности и вариативность сдвигов. Исходя из этого, изотопно-геохимические преобразования углерода целесообразно описать последовательно от конвергентных к дивергентным границам океанических литосферных плит.

Определить изотопные сдвиги углерода в зоне субдукции, образованного по реакциям (13), (14) из абиогенного метана ( $C_{мет}$ ) и карбонатного углерода ( $C_{карб}$ ), можно следующими выражениями:

$$\delta^{13}C_{алм} = \frac{\delta^{13}C_{мет} + \delta^{13}C_{карб}}{2}, \quad (47)$$

$$\delta^{13}C_{алм} = \frac{\delta^{13}C_{мет} + 2 \cdot \delta^{13}C_{карб}}{3}. \quad (48)$$

Изотопные сдвиги углерода в алмазах, которые сформировались по реакциям (15), (16) с участием органического углерода ( $C_{орг}$ ) из углеводородов широкого спектра  $C_nH_{2n \pm k}$  можно определить следующим выражением (49):

$$\delta^{13}C_{алм} = \frac{4n \cdot \delta^{13}C_{орг} + (2n \pm k) \cdot \delta^{13}C_{карб}}{6n \pm k}. \quad (49)$$

При образовании алмазов по реакции (18) можно принять, что  $\delta^{13}C_{алм} \approx \delta^{13}C_{карб}$ .

Изотопный сдвиг углерода в абиогенном метане, который образуется в срединно-океанических хребтах, приблизительно равен от  $-13$  до  $-14$  ‰ [35]. Отклонение изотопной сигнатуры органического вещества чаще всего составляет  $\delta^{13}C_{орг} \approx -15$  до  $-50$  ‰, и в среднем равен  $-25$  ‰ [36]. В эпоху накопления железистых осадков, около 2,3–2 млрд лет назад, для карбонатного углерода наблюдалась положительная изотопная аномалия со сдвигом до  $+13$  ‰ [37]. Следовательно, используя уравнение (47) при среднем значении  $\delta^{13}C_{мет} \approx -25$  ‰, можно определить, что  $\delta^{13}C_{алм} \approx -6$  ‰. Подобные распределения изотопных сдвигов по выражению (48) расположены в пределах от  $+0,3$  ‰ до  $-6,3$  ‰ [30].

Выполненные теоретические оценки изотопных отношений в алмазах в целом соответствуют имеющимся экспериментальным данным. Так, в работе [38] приводятся результаты послойного анализа вариаций изотопных отношений углерода в индивидуальных кристаллах алмазов и показывается, что в большинстве случаев наблюдается закономерный тренд изменения изотопных отношений углерода от центра кристаллов к периферии. Ядра кристаллов всегда обогащены легким изотопом  $^{12}C$ , а внешние оболочки «утяжеляются» изотопом  $^{13}C$ . При этом общее смещение изотопных составов достигает 4 ‰ и в среднем меняется от

$-11,01$  ‰ в центре алмазов до  $-7,32$  ‰ на их поверхности.

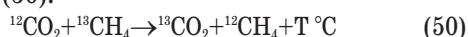
Скорее всего, выявленные изменения изотопного состава углерода в алмазах свидетельствуют о начальном росте кристаллов за счет биогенного углерода. При этом по мере погружения литосферных плит в зону субдукции их дальнейший рост происходил с участием глубинного хемогенного углерода, образующего относительно утяжеленную оболочку. Исходя из этого, мы можем заключить, что большинство кристаллов алмазов образуются из смеси биогенного и абиогенного метана, а также продуктов разложения карбонатов различного генезиса.

Не менее интересную особенность распределения изотопов в алмазах разного парагенезиса выявили в [39]. При изучении зерен алмазов из эклогитовых и перидотитовых ксенолитов они обнаружили, что описанные выше распределения  $\delta^{13}C_{алм}$  относятся только к кристаллам, образовавшимся в кимберлитовой матрице и эклогитах. Алмазы перидотитового парагенезиса характеризуются сравнительно узким распределением  $\delta^{13}C_{алм}$  (от  $-2$  до  $-8$  ‰) со средним значением  $-6$  ‰. По-видимому, данная особенность связана с тем, что в кимберлитах и эклогитах алмазы могли формироваться из экзогенного углерода, содержащего органические карбонаты и углеводороды. Именно этим можно объяснить большой разброс вариаций  $\delta^{13}C_{алм}$  в данных породных комплексах. В противоположность этому, в алмазы перидотитового парагенезиса, углерод мог поступать только из хемогенных карбонатов, образовавшихся еще на стадии гидратации пород бывшей океанской коры по реакциям типа (41), (42), и хемогенного метана, генерированного по реакциям типа (43).

Как уже отмечалось выше, весь углерод, генерируемый в рифтовых зонах, формируется двумя основными способами. Первый из них предполагает его перенос из зон субдукции конвективными течениями в верхней мантии, а второй – за счет гидратации основных и ультраосновных пород океанической литосферы. В процессе переноса рассеянного углерода, карбидов металлов и закапсулированных частиц корового вещества из зон поддвига плит его изотопные сдвиги будут отвечать тем показателям, которые сформировались в родоначальной геодинамической обстановке. Следовательно, в рифтовой зоне происходит наложение спектров изотопных сдвигов углерода, характерных для зон субдукции и сформированных «in situ» за счет гидратации пород океанической литосферы.

Рассматривая основные закономерности изотопных сдвигов углерода в системе «черных курильщиков» рифтовых зон, можно заключить, что отрицательные значения  $\delta^{13}C \approx -13$ – $-14$  ‰ в метане не соответствуют средним значениям изотопного состава  $HCO_3^-$  и  $CO_2$  океанических вод  $\delta^{13}C = -5,5$  ‰. Данный факт можно объяснять фракционированием изотопов углерода при образовании метана из углекислого газа.

Исходя из принципа Ле Шателье можно заключить, что химическая реакция, протекающая с выделением тепла, всегда развивается по пути наибольшего снижения внутренней энергии (энтальпии). Следовательно, из углекислого газа со смесью легких и тяжелых изотопов углерода в реакции образования метана ( $\text{CH}_4$ ) должны участвовать преимущественно атомы легкого изотопа  $^{12}\text{C}$ , т. к. тепловой эффект реакции фракционирования изотопа  $^{12}\text{C}$ , в сравнении с изотопом  $^{13}\text{C}$ , достигает 0,412 ккал/г [11]. Данный эффект работает в сторону «облегчения» углерода в образующемся метане. Таким образом, обменная изотопная реакция имеет вид (50):



и развивается слева направо.

Отклонение изотопной сигнатуры метана в черных курильщиках обычно составляет  $\delta^{13}\text{C} \approx -13-14 \text{ } \text{‰}$ , а составы растворенных в океанических водах  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_2$  характеризуются значениями, близкими к  $\delta^{13}\text{C} = -5,5 \text{ } \text{‰}$  [35]. Отсюда видно, что реакция изотопного обмена между углекислым газом и метаном, как это следует из реакции (51), происходит в направлении снижения  $\delta^{13}\text{C}$  в метане. В дальнейшем, в процессе его переработки метанпоглощающими бактериями, происходит дополнительное облегчение состава углерода в формирующемся органическом веществе ( $\text{C}_{\text{орг}}$ ) бактериальных сообществ. При этом органическое вещество приобретает экстремально низкие значения сдвигов  $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$  до  $-50 \text{ } \text{‰}$  и даже до  $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}} \approx -80 \text{ } \text{‰}$ . Этим же явлением, по-видимому, можно объяснять и возникновение минимумов в распределении  $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$  в болотных газах четвертичных отложений и в залежах сланцевого газа.

### Заключение

Изучая процессы коромантийного цикла углерода, нельзя не затронуть проблему его содержания в мантии Земли. Данный вопрос не может иметь однозначного ответа, и его решение лежит в плоскости выявления косвенных признаков, позволяющих нам с той или иной степенью достоверности на него ответить. Так, в изверженных породах основного состава рассеянный углерод характеризуется очень малыми концентрациями – от 10 до 100 г/т, и дефицитом тяжелого изотопа  $\delta^{13}\text{C} = -22-27 \text{ } \text{‰}$ . При этом углерод, содержащийся в земной коре, более тяжелый  $\delta^{13}\text{C} = -3-8 \text{ } \text{‰}$  [40], а приведенные значения характерны и для показателей изотопных сдвигов в алмазах. В толеитовых базальтах океанических рифтовых зон содержится от 20 до 170 г/т углерода с изотопными сдвигами около  $-5 \text{ } \text{‰}$  [41]. При этом следует учитывать два фактора, которые существенно сокращают приведенные показатели нахождения свободного углерода в мантии Земли. С одной стороны, его часть находится там в атомарном состоянии и входит в кристаллическую решетку силикатов [42], а с другой, определенная его доля является продуктом

переноса конвективными течениями мантии из зон поддвига плит в рифтовые системы и участвует в коромантийном цикле экзогенного углерода.

Приведенные данные показывают, что в мантии Земли может содержаться ничтожно малое количество углерода, а его суммарные концентрации могут существенно отличаться в меньшую сторону от принятых. По данным [43], в карбонатах земной коры связано около  $3,91 \cdot 10^{23}$  г  $\text{CO}_2$  и около  $1,95 \cdot 10^{22}$  г органического углерода ( $\text{C}_{\text{орг}}$ ). Существенная часть этого вещества в виде осадков отлагается на морском дне и склонах континентов и участвует в конвейерном процессе коромантийного цикла углерода совместно с дрейфом литосферных плит и формированием конвергентных и дивергентных структур на их границах.

Обращает на себя внимание тот факт, что в рифтовых зонах наблюдается широкий спектр проявления углеводородных газов – от метана ( $\text{CH}_4$ ) и этана ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) до пропана ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) и бутана ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ). При этом сами по себе сложные углеводороды в свободном состоянии при высоких РТ условиях становятся неустойчивыми и стремятся распадаться на более простые, вплоть до метана ( $\text{CH}_4$ ). Это свидетельствует о том, что генерация перечисленных соединений происходит в приповерхностных и низкотемпературных условиях среды, а не за счет их выноса из глубокой мантии. По-видимому, данное разнообразие составов углеводородных соединений можно объяснить тем, что в условиях высоких температур и давлений сухой мантии карбиды металлов остаются устойчивыми, а их распад начинается только при достижении ими уровней гидратации, т. е. ниже  $400 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Анализ изотопно-геохимических данных показывает, что в рифтовой зоне, наряду с широким спектром образования углеводородных газов, наблюдается и эффект интенсивного фракционирования изотопов углерода, разброс значений которых может варьировать в очень больших пределах. Связано это с тем, что наряду с процессами «in situ» сюда конвективными течениями привносится углерод из зон субдукции, обладающий своими изотопными характеристиками и относящийся к другому генетическому типу. Например, это может приводить не только к искажению данных радиоуглеродного анализа, но и к получению не имеющих объяснений значений возраста углерода в различных формах.

Исследованные нами процессы позволяют сделать вывод, что коромантийный цикл углерода связан с образованием данного элемента в одних геодинамических условиях и его переносом за счет дрейфа литосферных плит в другие. В результате этого он подвергается многостадийному преобразованию из хомогенного состояния в биогенное и обратно, а также погружению в мантию на уровни ее конвективного перемешивания и выносу на поверхность через рифтовые зоны (рис. 1). Практически весь углерод при этом имеет экзогенное проис-



хождение. Данный процесс тесно связан с короатмосферным циклом углерода, т. к. первичным его поставщиком является углекислый газ и продукты преобразования (карбиды, карбонаты, углеводороды, органическое вещество). Вместе они формируют глобальный цикл углерода в природе.

Количество генерируемых описанными способами углеводородных газов abiогенного происхождения не может обеспечить формирование крупных газовых и нефтегазовых месторождений, т. к. значительная их часть переносится в атмосферу. Лишь некоторое количество углеводородных соединений может отлагаться в океанических осадках и формировать в них залежи газогидратов [34]. Предполагается, что предложенный механизм глубинной трансформации углерода, включая образование  $\text{CH}_4$ , может быть использован для объяснения происхождения  $\text{CH}_4$  с радиоуглеродным возрастом значительно моложе современного [44], что важно для более широкого понимания природы массиванного выброса пузрыркового газаобнаруженного на шельфе морей Восточной Арктики [45], который контролируется состоянием подводной мерзлоты [46]. Отметим, что процессы седиментации в этом регионе, и особенно в море Лаптевых и западной части Восточно-Сибирского моря, определяются транспортом и трансформацией наземного органического вещества эрозионного происхождения [47–58]. Вклад речного фактора в седиментационные процессы был более значим в начале Голоцена [57], а в настоящее время основ-

ная часть органического речного вещества переносится в растворенной форме [58].

Одним из основных выводов проведенных исследований является фактор отсутствия необходимости привлечения большого количества воды для реализации физико-химических преобразований корового вещества в астеносфере мантии. Приведенные в статье данные позволяют заключить, что предложенное впервые в 20-е гг. прошлого столетия академиком А.Е. Ферсманом понятие глобального цикла углерода следует расширить, включив в него процессы мантийного переноса углерода из зон субдукции в рифтовые системы. Следовательно, к традиционной ветви короатмосферного цикла углерода следует добавить коромантийную составляющую. Масштабы ее проявления, скорее всего, не столь широки, а многочисленные мелкие (мм и доли мм) частицы экзогенного вещества и рассеянного углерода могут образовывать устойчивый геохимический шлейф коровой направленности в мантии, распространяющийся в плоскости перемещения конвективных потоков. Косвенно о масштабе проявления данного процесса можно судить по объемам дегазации углеводородных и углекислого газов, а также водорода и его соединений в рифтовых системах земной коры.

*Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 14-5000095 и государственных заказов № 0231-2015-0008 и № 0149-2014-0025. И.П. Семилетов благодарит за поддержку Правительство Российской Федерации (грант 14Z50.31.0012).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Успенский В.А. Баланс углерода в биосфере в связи с вопросом о распределении углерода в земной коре. – Л.: Гостоптехиздат. Ленингр. отд-ние, 1956. – 101 с.
2. Бурков В.Д., Крапивин В.Ф., Шалаев В.С. Сбалансированная модель глобального биохимического круговорота углерода // Лесной Вестник. – 2012. – № 9. – С. 86–93.
3. Романкевич Е.А., Ветров А.А. Массы углерода в гидросфере Земли // Геохимия. – 2013. – № 6. – С. 483–509.
4. Крапивин В.Ф., Шалаев В.С. Бурков В.Д. Моделирование глобальных циклов углерода и метана // Лесной Вестник. – 2015. – № 1. – С. 170–176.
5. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. – М.: Недра, 1968. – 226 с.
6. Добрецов Н.Л., Шацкий А.Ф. Глубинный цикл углерода и глубинная геодинамика: роль ядра и карбонатитовых расплавов в нижней мантии // Геология и геофизика. – 2012. – Т. 53. – № 11. – С. 1455–1475.
7. Значение геологии, экспериментальной петрологии и сейсмотомографии для комплексной оценки субдукционных процессов / Н.Л. Добрецов, И.Ю. Кулаков, К.Д. Литасов, Е.В. Кукарина // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 1–2. – С. 21–55.
8. Проблемы, связанные с кристаллогенезисом и глубинным циклом углерода / Н.В. Соболев, Н.Л. Добрецов Э. Отани, Л.А. Тэйлор, Г.-П. Шертл, Ю.Н. Пальянов, К.Д. Литасов // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 1–2. – С. 5–20.
9. Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 420 с.
10. Paleotemperatures in the northern North Sea Basin. Petrology and the Continental Shelf of North-West Europe / B.S. Cooper, S.H. Coleman, P.C. Barnard, J.S. Butterworth // *Geology*. – 1975. – V. 1. – P. 487–492.
11. Сорохтин О.Г., Митрофанов Ф.П., Сорохтин Н.О. Происхождение алмазов и Перспективы алмазоносности восточной части Балтийского щита. – Апатиты: КНЦ РАН, 1996. – 144 с.
12. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. – Новосибирск: Наука, 1974. – 264 с.
13. Ringwood A.E., Major A. The system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$  at high pressures and temperatures // *Physics of Earth and Planetary Interiors*. – 1970. – V. 3. – P. 89–108.
14. Доусон Дж. Кимберлиты и ксенолиты в них. – М.: Мир, 1983. – 300 с.
15. Kennedy C.S., Kennedy G.C. The equilibrium boundary between graphite and diamond // *Journal of Geophysical Research*. – 1976. – V. 81. – P. 2467–2470.
16. Oscillatory zoning in metamorphic minerals: an indicator of infiltration metasomatism / B.W.D. Yardley, C.A. Rochelle, A.C. Barnicoat, G.E. Lloyd // *Mineralogical Magazine*. – 1991. – V. 55. – P. 357–365.
17. Cruse A.M., Seewald J.S. Chemistry of low-molecular weight hydrothermal fluids from Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – V. 70. – P. 2079–2092.
18. Карпер П. Курс органической химии. – М.: Госхимиздат, 1962. – 1216 с.
19. Сорохтин О.Г. Тектоника литосферных плит и происхождение алмазоносных кимберлитов. Общая и региональная геология. – М.: ВИЭМС, 1985. – 47 с.
20. Сорохтин О.Г. Строение континентальных литосферных плит и происхождение кимберлитов // *Проблемы теоретической*



- геодинамики и тектоника литосферных плит. – М.: Изд-во Ин-та океанологии АН СССР, 1981. – С. 161–168.
21. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
  22. The evolution of multicomponent system at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen-carbon system: the genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum / J.F. Kenney, V.A. Kutcherov, N.A. Bendeliani, V.A. Alekseev // Proc. of the National Academy of Sciences of the USA. – 2002. – V. 99. – P. 10976–10981.
  23. Synthesis of hydrocarbons from minerals at pressures up to 5 GPa / V.A. Kutcherov, N.A. Bendeliani, V.A. Alekseev, J.F. Kenney // Doklady Physical Chemistry. – 2002. – V. 387. – P. 328–330.
  24. Melton C.E., Giardini A.A. The composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brazil // American Mineralogist. – 1974. – V. 59. – P. 775–782.
  25. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
  26. Agte C., Moers K.Z. Methoden zur Reindarstellung hochschmelzender Carbide, Nitride und Boride und Beschreibung einiger ihrer Eigenschaften // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1931. – V. 198. – № 1. – P. 233–275.
  27. Самсонов Г.В. Промежуточные стадии реакции образования карбидов титана, циркония, ванадия, ниобия и тантала // Украинский Химический Журнал. – 1957. – Т. XXIII. – Вып. 3. – С. 287.
  28. The Vapor-Phase Deposition of Refractory Materials / I.E. Campbell, C.F. Powell, D.H. Nowicki, B.W. Gonsler // Journal of the Electrochemical Society. – 1949. – V. 96. – P. 318–333.
  29. Косолапова Т.Я. Карбиды. – М.: Изд-во «Металлургия», 1968. – 300 с.
  30. Сорохтин О.Г., Чилингар Дж.В., Сорохтин Н.О. Теория развития Земли (происхождение, эволюция и трагическое будущее). – М.; Ижевск: Изд-во Института компьютерных исследований, 2010. – 751 с.
  31. Лисицын А.П. Гидротермальные системы мирового океана – поставка эндогенного вещества // Гидротермальные системы и осадочные формации срединных океанических хребтов Атлантики. – М.: Наука, 1993. – С. 147–245.
  32. Богданов Ю.А., Леин А.Ю., Лисицын А.П. Полиметаллические руды в рифтах срединно-атлантического хребта (15–40° с.ш.): минералогия, геохимия, генезис. – М.: ГЕОС, 2015. – 256 с.
  33. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field / G. Proskurowski, M.D. Lilley, J.S. Seewald, G.L. Früh-Green, E.J. Olson, J.E. Lupton, S.P. Sylva, D.S. Kelley // Science. – 2008. – V. 319. – P. 604–607.
  34. Баланюк И.Е., Донгарян Л.Ш. Роль гидротермального метана в образовании газогидратных залежей // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. – 1994. – № 3. – С. 22–28.
  35. Сорохтин О.Г., Леин А.Ю., Баланюк И.Е. Термодинамика океанических гидротермальных систем и abiогенная генерация метана // Океанология. – 2001. – Т. 41. – № 6. – С. 898–909.
  36. Хефс Й. Геохимия стабильных изотопов. – М.: Мир, 1983. – 200 с.
  37. Биотические события и положительная изотопная аномалия карбонатного углерода 2,3–2,06 млрд лет назад / М.А. Семихатов, М.Е. Раабен, В.Н. Сергеев, А.Ф. Вейс, О.Б. Артемова // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 1999. – Т. 7. – № 5. – С. 3–27.
  38. Carbon isotopic variation within individual diamonds / P.K. Swart, C.T. Pillinger, H.J. Milledge, M. Seal // Nature. – 1983. – V. 303. – P. 793–795.
  39. Изотопный состав углерода алмазов, содержащих кристаллические включения / Н.В. Соболев, Э.М. Галимов, И.М. Ивановская, Э.С. Ефимова // Доклады АН СССР. – 1979. – Т. 249. – № 6. – С. 1217–1220.
  40. Галимов Э.М. О возникновении и эволюции океана по данным об изменениях  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  осадочной оболочки Земли в ходе геологического времени // Доклады АН СССР. – 1988. – Т. 299. – № 4. – С. 977–981.
  41. Carbon isotope systematic of a mantle «hotspot»: a comparison of Loihi Seamount and MORB glasses / R.A. Exley, D.P. Matthey, D.A. Clague, C.T. Pillinger // Earth and Planetary Science Letters. – 1986. – V. 78. – P. 189–199.
  42. Watanabe S., Mishima K., Matsuo S. Isotopic ratios of carbonaceous materials incorporated in olivine crystals from the Hualalai volcano Hawaii. An approach to mantle carbon // Geochemical Journal. – 1983. – V. 17. – № 2. – P. 95–104.
  43. Ронов А.Б., Ярошевский А.А. Химический состав земной коры и ее оболочек // Тектоносфера Земли. – М.: Недра, 1978. – С. 376–402.
  44. The origin of methane in the East Siberian Arctic Shelf unraveled with triple isotope analysis / C.J. Sapart, N. Shakhova, I. Semiletov, J. Jansen, S. Szidat, D. Kosmach, O. Dudarev, C. van der Ven, M. Egger, V. Sergienko, A. Salyuk, V. Tumskoy, J.L. Tison, T. Rockmann // Biogeosciences. – 2017. – V. 14. – № 9. – P. 2283–2292.
  45. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice / N. Shakhova, I. Semiletov, V. Sergienko, L. Lobkovsky, V. Yusufov, A. Salyuk, A. Salomatin, D. Chernykh, D. Kosmach, G. Pantelev, D. Nicolsky, V. Samarkin, S. Joye, A. Charkin, O. Dudarev, A. Meluzov, Ö. Gustafsson // Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2015. – V. 373. – 20140451.
  46. Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf / N. Shakhova, I. Semiletov, Ö. Gustafsson, V. Sergienko, L. Lobkovsky, O. Dudarev, V. Tumskoy, M. Grigoriev, A. Mazurov, A. Salyuk, R. Ananiev, A. Koshurnikov, D. Kosmach, A. Charkin, N. Dmitrevsky, V. Karnaukh, A. Gunar, A. Meluzov, D. Chernykh // Nature Communications. – 2017. – V. 8. – 15872.
  47. Characterisation of three regimes of collapsing Arctic ice complex deposits on the SE Laptev Sea coast using biomarkers and dual carbon isotopes / L. Sánchez-García, J.E. Vonk, A.N. Charkin, D. Kosmach, O.V. Dudarev, I.P. Semiletov, Ö. Gustafsson // Permafrost and Periglacial Processes. – 2014. – V. 25. – P. 172–183.
  48. Composition and fate of terrigenous organic matter along the Arctic land-ocean continuum in East Siberia: Insights from biomarkers and carbon isotopes / T. Tesi, I. Semiletov, G. Hugelius, O. Dudarev, P. Kuhry, Ö. Gustafsson // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2014. – V. 133. – P. 235–256.
  49. Carbon geochemistry of plankton-dominated supra-micron samples in the Laptev and East Siberian shelves: contrasts in suspended particle composition / T. Tesi, M.C. Geibel, Ch. Pearce, E. Pannova, J.E. Vonk, E. Karlsson, J.A. Salvado, M. Krusá, L. Bröder, Ch. Humborg, I. Semiletov, Ö. Gustafsson // Ocean Science. – 2017. – V. 13. – P. 735–748.
  50. Preferential burial of permafrost derived organic carbon in Siberian-Arctic shelf waters / J.E. Vonk, I.P. Semiletov, O.V. Dudarev, T.I. Eglinton, A. Andersson, N. Shakhova, A. Charkin, B. Heim, Ö. Gustafsson // Journal of Geophysical Research. – 2014. – V. 119. – № 12. – P. 8410–8421.
  51. Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon / I. Semiletov, I. Pipko, Ö. Gustafsson, L.G. Anderson, V. Sergienko, S. Pugach, O. Dudarev, A. Charkin, A. Gukov, L. Bröder, A. Andersson, E. Spivak, N. Shakhova // Nature Geoscience. – 2016. – V. 9. – P. 361–365.
  52. Matrix association effects on hydrodynamic sorting and degradation of terrestrial organic matter during cross-shelf transport in the Laptev and East Siberian shelf seas / T. Tesi, I. Semiletov, O. Dudarev, A. Andersson, and Ö. Gustafsson // Journal of Geophysical Research – Biogeosciences. – 2016. – V. 121. – P. 731–752.

53. Contrasting composition of terrigenous organic matter in the dissolved, particulate and sedimentary organic carbon pools on the outer East Siberian Arctic Shelf / J.A. Salvadó, T. Tesi, M. Sundbom, E. Karlsson, M. Krusá, I.P. Semiletov, E. Panova, Ö. Gustafsson // *Biogeosciences*. – 2016. – V. 13. – P. 6121–6138.
54. Fate of terrigenous organic matter across the Laptev Sea from the mouth of the Lena River to the deep sea of the Arctic interior / L. Bröder, T. Tesi, J.A. Salvadó, I.P. Semiletov, O.V. Dudarev, Ö. Gustafsson // *Biogeosciences*. – 2016. – V. 13. – P. 5003–5019.
55. Different sources and degradation state of dissolved, particulate, and sedimentary organic matter along the Eurasian Arctic coastal margin / E. Karlsson, J. Gelting, T. Tesi, B. van Dongen, A. Andersson, I. Semiletov, A. Charkin, O. Dudarev, Ö. Gustafsson // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2016. – V. 30. – P. 898–919.
56. Distinguishing between old and modern permafrost sources with compound-specific  $\delta^2\text{H}$  analysis / J.E. Vonk, T. Tesi, L. Bröder, H. Holmstrand, G. Hugelius, A. Andersson, O. Dudarev, I. Semiletov, Ö. Gustafsson // *The Cryosphere*. – 2017. – V. 11. – P. 1879–1895.
57. Massive remobilization of permafrost carbon during post-glacial warming / T. Tesi, F. Muschitiello, R.H. Smittenberg, M. Jakobson, J.E. Vonk, P. Hill, A. Andersson, N. Kirchner, R. Noormets, O. Dudarev, I. Semiletov, Ö. Gustafsson // *Nature Communications*. – 2016. – V. 7. – 13653.
58. Dissolved organic matter and its optical characteristics in the Laptev and East Siberian seas: Spatial distribution and inter-annual variability (2003–2011) / S.P. Pugach, I.I. Pipko, N.E. Shakhova, E.A. Shirshin, I.V. Perminova, Ö. Gustafsson, V.G. Bondur, A.S. Ruban, I.P. Semiletov // *Ocean Science*. – 2018. – V. 14. – P. 1–17.

Поступила 20.06.2018 г.

### Информация об авторах

**Сорохтин Н.О.**, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН.

**Лобковский Л.И.**, доктор физико-математических наук, член корреспондент РАН, научный руководитель геологического направления Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН; главный научный сотрудник, заведующий лабораторией геофизических исследований Арктики и континентальных окраин Мирового океана Московского физико-технического института.

**Семилетов И.П.**, доктор географических наук, член корреспондент РАН, заведующий лабораторией арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН; профессор отделения геологии Инженерной Школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 550.41+551.2/.3+549.21

## CARBON DEPTH CYCLE AND FORMATION OF ABIOGENIC HYDROCARBONS

Nickolay O. Sorokhtin<sup>1</sup>,

nsorokhtin@ocean.ru

Leopold I. Lobkovsky<sup>1,4</sup>,

llobkovsky@ocean.ru

Igor P. Semiletov<sup>2,3</sup>,

ipseiletov@alaska.edu

<sup>1</sup> Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences,  
36, Nakhimovskiy prospekt, Moscow, 117997, Russia.

<sup>2</sup> Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,  
43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russia.

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

<sup>4</sup> Moscow Institute of Physics and Technology,  
4, Nauchniy pereulok, Dolgoprudniy, 141701, Russia.

**The relevance.** Identification of mechanisms of carbon metamorphic transformation in convergent and divergent regions of the Earth, assessment of the scale of deep transport and the transfer on the generation of abiogenic hydrocarbons in tectonic discharge zones are some of the most urgent problems of modern geology.

**The aim** of the research is to describe multi-stage and polycyclic carbon transformation and transfer in the crust and mantle. Sedimentary rocks covered in subductions zones are destroyed and transformed by metamorphic processes. Some of the newly formed carbon compounds are transferred by convective flows of the mantle to the rift zones of mid-ocean ridges, brought to the surface, decomposed in the presence of water and form a wide range of hydrocarbons and carbon dioxide. There, they are again deposited on the sea floor in the form of sediments forming carbonate and carbon-containing structural-material complexes.

**Result.** It is determined that the manifestation of a multi-stage mechanism of physicochemical transformations in crust-mantle areas of the Earth leads to occurrence of features of abiogenic origin in biogenic hydrocarbons. The identified crust-mantle carbon cycle is a part of a global process of carbon cyclic transport from the atmosphere into the mantle and back. The scale of its manifestation, most likely, is not so large. Numerous small (mm and fractions of mm) particles of exogenous matter and dispersed carbon pulled in plate subduction zones form a stable geochemical train of the crustal trend in the mantle spreading along the surface of convection flows motion. It is possible to judge indirectly the scale of this process manifestation by degassing amount of hydrocarbon and carbon dioxide gases and hydrogen in Earth's crust rift systems. In this case the amount of generated depth-origin hydrocarbon gases cannot form large gas and oil and gas fields as their significant part is released in the atmosphere. Only a small amount of compounds may be deposited in oceanic sediments and form gas hydrate accumulations in them.

### Key words:

Carbon cycle, subduction zones, rift zones, abiogenic hydrocarbons, crust-mantle transport, carbon geochemistry.

The research was carried out within the grant of the RSF no. 14–5000095 and the State orders no. 0231–2015–0008 and 0149–2014–0025. I.P. Semiletov appreciates the Government of the Russian Federation for support (grant 14Z50.31.0012).

### REFERENCES

1. Uspenskiy V.A. *Balans ugleroda v biosfere v svyazi s voprosom o raspredelenii ugleroda v zemnoy kore* [Carbon balance in the biosphere due to its distribution in the Earth's crust]. Leningrad, Gostoptekhizdat Publ., 1956. 101 p.
2. Burkov V.D., Krapivin V.F., Shalaev V.S. Balanced model of global biochemical carbon cycle. *Forest Newsletter*, 2012, no. 9, pp. 86–93. In Rus.
3. Romankevich E.A., Vetrov A.A. Carbon masses in the Earth's hydrosphere. *Geochemistry*, 2013, no. 6, pp. 483–509. In Rus.
4. Krapivin V.F., Shalaev V.S., Burkov V.D. Modeling of global cycles of carbon and methane. *Forest Newsletter*, 2015, no. 1, pp. 170–176. In Rus.
5. Galimov E.M. *Geokhimiya stabilnykh izotopov ugleroda* [Geochemistry of stable carbon isotopes]. Moscow, Nedra Publ., 1968. 226 p.
6. Dobretsov N.L., Shatskiy A.F. Deep carbon cycle and deep geodynamics: the role of the core and carbonatite melts in the lower mantle. *Geology and geophysics*, 2012, vol. 53, no. 11, pp. 1455–1475. In Rus.
7. Dobretsov N.L., Kulakov I.Yu., Litasov K.D., Kukarina E.V. The importance of geology, experimental petrology and seismotomography for the integrated assessment of subduction processes. *Geology and geophysics*, 2015, vol. 56, no. 1–2, pp. 21–55. In Rus.
8. Sobolev N.V., Dobretsov N.L., Otani E., Taylor L.A., Shertle H.-P., Palyanov Yu.N., Litasov K.D. Problems associated with crystallogenesis and the deep carbon cycle. *Geology and geophysics*, 2015, vol. 56, no. 1–2, pp. 5–20. In Rus.
9. Zharikov V.A. *Osnovy fiziko khimicheskoy petrologii* [Fundamentals of physico-chemical petrology]. Moscow, MSU Publ., 1976. 420 p.
10. Cooper B.S., Coleman S.H., Barnard P.C., Butterworth J.S. Paleotemperatures in the northern North Sea Basin. *Petrology and*

- the Continental Shelf of North-West Europe. *Geology*, 1975, vol. 1, pp. 487–492.
11. Sorokhtin O.G., Mitrofanov F.P., Sorokhtin N.O. *Proiskhozhdenie almazov i Perspektivy amazonosnosti vostochnoy chasti Baltyskogo shchita* [The origin of diamonds and Prospects of diamondiferousness of the eastern part of the Baltic Shield]. Apatites, KNC RAN, 1996. 144 p.
  12. Sobolev N.V. *Glubinnye vklucheniya v kimberlitakh i problema sostava verkhney mantii* [Deep inclusions in kimberlites and the problem of the upper mantle composition]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1974. 264 p.
  13. Ringwood A.E., Major A. The system  $Mg_2SiO_4$ – $Fe_2SiO_4$  at high pressures and temperatures. *Physics of Earth and Planetary Interiors*, 1970, vol. 3, pp. 89–108.
  14. Dowson J.B. *Kimberlity i ksenolity v nikh* [Kimberlites and their xenoliths]. Moscow, Mir Publ., 1983. 300 p.
  15. Kennedy C.S., Kennedy G.C. The equilibrium boundary between graphite and diamond. *Journal of Geophysical Research*, 1976, vol. 81, pp. 2476–2470.
  16. Yardley B.W.D., Rochelle C.A., Barnicoat A.C., Lloyd G.E. Oscillatory zoning in metamorphic minerals: an indicator of infiltration metasomatism. *Mineralogical Magazine*, 1991, vol. 55, pp. 357–365.
  17. Cruse A.M., Seewald J.S. Chemistry of low-molecular weight hydrothermal fluids from Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 2006, vol. 70, pp. 2079–2092.
  18. Karrer P. *Kurs organicheskoy khimii* [Organic geochemistry]. Moscow, Goskhimizdat Publ., 1962. 1216 p.
  19. Sorokhtin O.G. *Tektonika litosfernykh plit i proiskhozhdenie amazonosnykh kimberlitov. Obshchaya i regionalnaya geologiya* [Tectonics of lithospheric plates and the origin of diamondiferous kimberlites. General and regional geology]. Moscow, VIEMS Publ., 1985. 47 p.
  20. Sorokhtin O.G. *Stroenie kontinentalnykh litosfernykh plit i proiskhozhdenie kimberlitov* [Structure of continental lithospheric plates and the origin of kimberlites]. *Problemy teoreticheskoy geodinamiki i tektonika litosfernykh plit* [Problems of theoretical geodynamics and tectonics of lithospheric plates]. Moscow, IO RAN Publ., 1981. pp. 161–168.
  21. Naumov G.B., Ryzhenko B.N., Khodakovskiy I.L. *Spravochnik termodinamicheskikh velichin (dlya geologov)* [Handbook of thermodynamic quantities (for geologists)]. Moscow, Atomizdat Publ., 1971. 240 p.
  22. Kenney J.F., Kutcherov V.A., Bendeliani N.A., Alekseev V.A. The evolution of multicomponent system at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen–carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 2002, vol. 99, pp. 10976–10981.
  23. Kutcherov V.A., Bendeliani N.A., Alekseev V.A., Kenney J.F. Synthesis of hydrocarbons from minerals at pressures up to 5 GPa. *Doklady Physical Chemistry*, 2002, vol. 387, pp. 328–330.
  24. Melton C.E., Giardini A.A. The composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brazil. *American Mineralogist*, 1974, vol. 59, pp. 775–782.
  25. Orlov Yu.L. *Mineralogiya almaza* [Diamond Mineralogy]. Moscow, Nauka Publ., 1973. 264 p.
  26. Agte C., Moers K.Z. Methoden zur Reindarstellung hochschmelzender Carbide, Nitride und Boride und Beschreibung einiger ihrer Eigenschaften [Methods of purification of high-melting carbides, nitrides and borides and description of some of their properties]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie – Journal of Inorganic and General Chemistry*, 1931, vol. 198, no. 1, pp. 233–275. In Ger.
  27. Samsonov G.V. *Provezhutochnye stadii reaktsii obrazovaniya karbidov titana, tsirkoniya, vanadiya, niobiya i tantala* [Intermediate stages of the reaction for formation of titanium, zirconium, vanadium, niobium, and tantalum carbides]. *Ukrainskij Himicheskij Zhurnal*, 1957, vol. XXIII, no. 3, pp. 287.
  28. Campbell I.E., Powell C.F., Nowicki D.H., Gonser B.W. The Vapor-Phase Deposition of Refractory Materials. *Journal of Electrochemical Society*, 1949, vol. 96, pp. 318–333.
  29. Kosolapova T.Ya. *Karbidy* [Carbides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968. 300 p.
  30. Sorokhtin O.G., Chilingar J.V., Sorokhtin N.O. *Teoriya razvitiya Zemli (proiskhozhdenie, evolyutsiya i tragicheskoe budushchee)* [Theory of the Earth's development (origin, evolution and tragic future)]. Moscow, Izhevsk, Institute of Computer Research Publ., 2010. 751 p.
  31. Lisitzyn A.P. *Gidrotermalnye sistemy mirovogo okeana – postavka endogennogo veshchestva* [Hydrothermal systems of the world ocean – supply of endogenous substance]. *Gidrotermalnye sistemy i osadochnye formatsii sredinnykh okeanicheskikh khrebtov Atlantiki* [Hydrothermal systems and sedimentary formations of oceanic ranges]. Moscow, Nauka Publ., 1993. pp. 147–245.
  32. Bogdanov Yu.A., Lein A.Yu., Lisitzyn A.P. *Polimetallicheskie rudy v riftakh sredinno-atlanticheskogo khrehta (15–40° s.sh.): mineralogiya, geokhimiya, genesis* [Polymetallic ores in the rifts of the mid-Atlantic ridge (15–40° s): mineralogy, geochemistry, genesis]. Moscow, GEOS Publ., 2015. 256 p.
  33. Proskurovski G., Lilley M.D., Seewald J.S., Früh-Green G.L., Olson E.J., Lupton J.E., Sylva S.P., Kelley D.S. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field. *Science*, 2008, vol. 319, pp. 604–607.
  34. Balanyuk I.E., Dongaryan L.Sh. *Rol gidrotermalnogo metana v obrazovanii gazogidratnykh zalezhey* [Role of hydrothermal methane in the gas hydrate deposits formation]. *Geologiya, geofizika i razrabotka neftyanykh mestorozhdenij*, 1994, vol. 3, pp. 22–28.
  35. Sorokhtin O.G., Lein A.Yu., Balanyuk I.E. Thermodynamics of oceanic hydrothermal systems and abiogenic generation of methane. *Oceanology*, 2001, vol. 41, no. 6, pp. 898–909. In Rus.
  36. Hefs J. *Geokhimiya stabilnykh izotopov* [Geochemistry of stable isotopes]. Moscow, Mir Publ., 1983. 200 p.
  37. Semikhatov M.A., Raaben M.E., Sergeev V.N., Veys A.F., Artemova O.B. Bioticheskie sobytiya i polozhitelnaya izotopnaya anomalija karbonatnogo ugleroda 2,3–2,06 mlrd let nazad [Biotic events and positive isotopic anomaly of carbonate carbon 2,3–2,06 bln. years ago]. *Stratigrafiya. Geologicheskaya korrelyatsiya*, 1999, vol. 7, no. 5, pp. 3–27.
  38. Swart P.K., Pillinger C.T., Milledge H.J., Seal M. Carbon isotopic variation within individual diamonds. *Nature*, 1983, vol. 303, pp. 793–795.
  39. Sobolev N.V., Galimov E.M., Ivanovskaya I.M., Efimova E.S. *Izotopny sostav ugleroda almazov, sodержashchikh kristallicheskie vklucheniya* [Isotopic composition of diamond carbon containing crystalline inclusions]. *Doklady AS USSR*, 1979, vol. 249, no. 6, pp. 1217–1220.
  40. Galimov E.M. *O vozniknovenii i evolyutsii okeana po dannym ob izmeneniyah <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O osadochnoy obolochki Zemli v khode geologicheskogo vremeni* [Ocean origin and evolution according to the <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O data on changes in the Earth sedimentary crust during geological time]. *Doklady AS USSR*, 1988, vol. 299, no. 4, pp. 977–981.
  41. Exley R.A., Matthey D.P., Clague D.A., Pillinger C.T. Carbon isotope systematic of a mantle «hotspot»: a comparison of Loihi Seamount and MORB glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 1986, vol. 78, pp. 189–199.
  42. Watanabe S., Mishima K., Matsuo S. Isotopic ratios of carbonaceous materials incorporated in olivine crystals from the Hualalai volcano Hawaii. An approach to mantle carbon. *Geochemistry Journal*, 1983, vol. 17, no. 2, pp. 95–104.
  43. Ronov A.B., Yaroshevskiy A.A. *Khimicheskyy sostav zemnoy kory i ee oblochek* [Chemical composition of the Earth's crust and



- its shells]. *Tektonosfera Zemli* [Tectonosphere of the Earth]. Moscow, Nedra Publ., 1978. pp. 376–402.
44. Sapart C.J., Shakhova N., Semiletov I., Jansen J., Szidat S., Kosmach D., Dudarev O., van der Veer C., Egger M., Sergienko V., Salyuk A., Tumskoy V., Tison J.L., Rockmann T. The origin of methane in the East Siberian Arctic Shelf unraveled with triple isotope analysis. *Biogeosciences*, 2017, vol. 14, no. 9, pp. 2283–2292.
  45. Shakhova N., Semiletov I., Sergienko V., Lobkovsky L., Yusupov V., Salyuk A., Salomatin A., Chernykh D., Kosmach D., Pan-telev G., Nicolsky D., Samarkin V., Joye S., Charkin A., Dudarev O., Meluzov A., Gustafsson Ö. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2015, vol. 373, 20140451.
  46. Shakhova N., Semiletov I., Gustafsson O., Sergienko V., Lobkovsky L., Dudarev O., Tumskoy V., Grigoriev M., Mazurov A., Salyuk A., Ananiev R., Koshurnikov A., Kosmach D., Charkin A., Dmitrevsky N., Karnaukh V., Gunar A., Meluzov A., Chernykh D. Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf. *Nature Communications*, 2017, vol. 8, 15872.
  47. Sánchez-García L., Vonk J.E., Charkin A.N., Kosmach D., Dudarev O.V., Semiletov I.P., Gustafsson Ö. Characterization of three regimes of collapsing Arctic ice complex deposits on the SE Laptev Sea coast using biomarkers and dual carbon isotopes. *Permafrost and Periglacial Processes*, 2014, vol. 25, pp. 172–183.
  48. Tesi T., Semiletov I., Hugelius G., Dudarev O., Kuhry P., Gustafsson Ö. Composition and fate of terrigenous organic matter along the Arctic land–ocean continuum in East Siberia: Insights from biomarkers and carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, vol. 133, pp. 235–256.
  49. Tesi T., Geibel M.C., Pearce Ch., Panova E., Vonk J.E., Karlsson E., Salvado J.A., Krusá M., Bröder L., Humborg Ch., Semiletov I., Gustafsson Ö. Carbon geochemistry of plankton-dominated supra-micron samples in the Laptev and East Siberian shelves: contrasts in suspended particle composition. *Ocean Science*, 2017, vol. 13, pp. 735–748.
  50. Vonk J.E., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Eglinton T.I., Anderson A., Shakhova N., Charkin A., Heim B., Gustafsson Ö. Preferential burial of permafrost derived organic carbon in Siberian-Arctic shelf waters. *Journal of Geophysical Research*, 2014, vol. 119, no. 12, pp. 8410–8421.
  51. Semiletov I., Pipko I., Gustafsson Ö., Anderson L.G., Sergienko V., Pugach S., Dudarev O., Charkin A., Gukov A., Bröder L., Andersson A., Spivak E., Shakhova N. Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon. *Nature Geoscience*, 2016, vol. 9, pp. 361–365.
  52. Tesi T., Semiletov I., Dudarev O., Andersson A., Gustafsson Ö. Matrix association effects on hydrodynamic sorting and degradation of terrestrial organic matter during cross-shelf transport in the Laptev and East Siberian shelf seas. *Journal of Geophysical Research – Biogeosciences*, 2016, vol. 121, pp. 731–752.
  53. Salvado J.A., Tesi T., Sundbom M., Karlsson E., Krusá M., Semiletov I.P., Panova E., Gustafsson Ö. Contrasting composition of terrigenous organic matter in the dissolved, particulate and sedimentary organic carbon pools on the outer East Siberian Arctic Shelf. *Biogeosciences*, 2016, vol. 13, pp. 6121–6138.
  54. Bröder L., Tesi T., Salvado J.A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Gustafsson Ö. Fate of terrigenous organic matter across the Laptev Sea from the mouth of the Lena River to the deep sea of the Arctic interior. *Biogeosciences*, 2016, vol. 13, pp. 5003–5019.
  55. Karlsson E., Gelting J., Tesi T., van Dongen B., Andersson A., Semiletov I., Charkin A., Dudarev O., Gustafsson Ö. Different sources and degradation state of dissolved, particulate, and sedimentary organic matter along the Eurasian Arctic coastal margin. *Global Biogeochemical Cycles*, 2016, vol. 30, pp. 898–919.
  56. Vonk J.E., Tesi T., Bröder L., Holmstrand H., Hugelius G., Andersson A., Dudarev O., Semiletov I., Gustafsson Ö. Distinguishing between old and modern permafrost sources with compound-specific  $\delta^2\text{H}$  analysis. *The Cryosphere*, 2017, vol. 11, pp. 1879–1895.
  57. Tesi T., Muschitiello F., Smittenberg R.H., Jakobsson M., Vonk J.E., Hill P., Andersson A., Kirchner N., Noormets R., Dudarev O., Semiletov I., Gustafsson O. Massive remobilization of permafrost carbon during post-glacial warming. *Nature Communications*, 2016, vol. 7, 13653.
  58. Pugach S.P., Pipko I.I., Shakhova N.E., Shirshin E.A., Perminova I.V., Gustafsson Ö., Bondur V.G., Ruban A.S., Semiletov I.P. Dissolved organic matter and its optical characteristics in the Laptev and East Siberian seas: Spatial distribution and inter-annual variability (2003–2011). *Ocean Science*, 2018. vol. 14, pp. 1–17.

Received: 20 June 2018.

#### Information about the authors

**Nikolay O. Sorokhtin**, Dr. Sc., principle researcher, Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences.

**Leopold I. Lobkovsky**, Dr. Sc., research advisor, Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, corresponding member of the RAS; chief research scientist, head of the laboratory, Moscow Institute of Physics and Technology; corresponding member of the RAS.

**Igor P. Semiletov**, Dr. Sc., head of the laboratory, Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, corresponding member of the RAS; professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Компьютерная верстка** *О.Ю. Аршинова*  
**Корректурa и перевод на английский язык** *С.В. Жаркова*  
**Дизайн обложки** *Т.В. Буланова*

Фотографии на обложке взяты из личного архива  
*Валерия Касаткина*

Руководство для авторов и образец оформления статьи: [izvestiya.tpu.ru](http://izvestiya.tpu.ru)

Подписано к печати 29.08.2018. Формат 60x84/8. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл. печ. л. 20,24. Уч.-изд. л. 18,30.  
Заказ xxx-18. Тираж 500 экз.



**Издательство**

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ